

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L101/00, C09D201/00, C08F8/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C09D5/00-201/10, C08F8/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 9118933, A (EASTMAN KODAK CO), 12 December, 1991 (12.12.91), Claims & JP, 05-500389, A Claims & US, 5096942, A & EP, 484501, A	1-37
X	JP, 9-87526, A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), 31 March, 1997 (31.03.97), Claims (Family: none)	1-37
X	JP, 7-17772, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 20 January, 1995 (20.01.95), Claims (Family: none)	1-37
X	JP, 9-278938, A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims (Family: none)	1-37
X	JP, 9-131828, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 20 May, 1997 (20.05.97), Claims (Family: none)	1-37

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 January, 2000 (06.01.00)

Date of mailing of the international search report
18 January, 2000 (18.01.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05651

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-283425, A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), 29 October, 1996 (29.10.96), Claims (Family: none)	1-37

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 GP-475-PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/05651	国際出願日 (日.月.年) 14.10.99	優先日 (日.月.年) 22.10.98
出願人(氏名又は名称) 宇部日東化成株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08L101/00, C09D201/00, C08F8/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08L1/00-101/16, C09D5/00-201/10, C08F8/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 9118933, A (EASTMAN KODAK CO) 12. 12月. 1991 (12. 12. 91), 特許請求の範囲 & JP, 05-500389, A, 特許請求の範囲 & US, 5096942, A & EP, 484501, A	1-37
X	JP, 9-87526, A (大日本インキ化学工業株式会社) 3 1. 3月. 1997 (31. 03. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-37

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 01. 00

国際調査報告の発送日

18.01 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保



4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 7-17772, A (三菱レイヨン株式会社) 20. 1月. 1995 (20. 01. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-37
X	JP, 9-278938, A (大日本インキ化学工業株式会社) 2 8. 10月. 1997 (28. 10. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-37
X	JP, 9-131828, A (鐘淵化学工業株式会社) 20. 5 月. 1997 (20. 05. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-37
X	JP, 8-283425, A (大日本インキ化学工業株式会社) 2 9. 10月. 1996 (29. 10. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-37

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(51) 国際特許分類7 C08L 101/00, C09D 201/00, C08F 8/42		A1	(11) 国際公開番号 WO00/23523
		(43) 国際公開日	2000年4月27日(27.04.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05651 (22) 国際出願日 1999年10月14日(14.10.99) (30) 優先権データ 特願平10/301048 1998年10月22日(22.10.98) JP 特願平11/79446 1999年3月24日(24.03.99) JP 特願平11/264592 1999年9月17日(17.09.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 宇部日東化成株式会社 (UBE-NITTO KASEI CO., LTD.)(JP/JP) 〒103-0004 東京都中央区東日本橋1丁目1番7号 Tokyo, (JP) (71) 出願人 ; および (72) 発明者 渡部俊也(WATANABE, Toshiya)(JP/JP) 〒251-0037 神奈川県藤沢市鵠沼海岸6-15-7 Kanagawa, (JP) 橋本和仁(HASHIMOTO, Kazuhito)(JP/JP) 〒244-0842 神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地2 ニューシティ本郷台D棟213号 Kanagawa, (JP) 藤嶋 昭(FUJISHIMA, Akira)(JP/JP) 〒211-0012 神奈川県川崎市中原区中丸子710-5 Kanagawa, (JP)		(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 高見和之(TAKAMI, Kazuyuki)(JP/JP) 仲山典宏(NAKAYAMA, Norihiro)(JP/JP) 鈴木太郎(SUZUKI, Taro)(JP/JP) 田中尚樹(TANAKA, Naoki)(JP/JP) 橋 英輔(TACHIBANA, Eisuke)(JP/JP) 足立龍彦(ADACHI, Tatsuhiko)(JP/JP) 〒500-8386 岐阜県岐阜市藪田西2丁目1番1号 宇部日東化成株式会社内 Gifu, (JP) (74) 代理人 弁理士 中村静男(NAKAMURA, Shizuo) 〒110-0016 東京都台東区台東2丁目24番10号 エスティビル3階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CN, IL, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書 補正書・説明書	
(54)Title: ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE GRADED MATERIAL, METHOD FOR PREPARATION THEREOF AND USE THEREOF			
(54)発明の名称 有機-無機複合傾斜材料、その製造方法及びその用途			
(57) Abstract An organic-inorganic composite graded material which comprises a composite formed by the chemical bonding of an organic polymer and a metallic compound and has a compositionally graded structure wherein the content of the metallic compound varies continuously along the direction of the depth from the surface of the material, a method for preparing the organic-inorganic composite graded material which comprises applying on an organic substrate a specific coating liquid for an organic-inorganic composite film to form a coating and drying the coating by heating, a coating agent for forming a coating film comprising the organic-inorganic composite graded material, and an article having the coating agent applied thereon.			

(57)要約

本発明は、有機高分子化合物と金属系化合物が化学結合した複合体を含有し、該金属系化合物の含有率が、材料表面から深さ方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有する有機-無機複合傾斜材料、有機基板上に、特定の有機-無機複合膜形成用塗布液からなる塗膜を形成し、加熱乾燥して上記有機-無機複合傾斜材料を製造する方法、該有機-無機複合傾斜材料からなる被膜形成用コーティング剤および該コーティング剤が塗布された物品に関する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

有機－無機複合傾斜材料、その製造方法及びその用途

技術分野

5 本発明は、新規な有機－無機複合傾斜材料、その製造方法および該傾斜材料の用途に関する。さらに詳しくは、本発明は、有機高分子化合物と金属系化合物との化学結合物を含有する有機－無機複合材料であって、該金属系化合物の含有率が材料の厚み方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有し、機能性材料として各種用途に有用な有機－無機複合傾斜材料、このものを効率よく製造する方法並びに該傾斜材料からなる被膜形成用コーティング剤、例えば塗膜、有機材料と無機
10 または金属材料との接着剤および有機基材と無機系または金属系材料層との間に介在させる中間膜用などとして用いられるコーティング剤および該傾斜材料を使用した基材や物品に関するものである。

背景技術

15 近年、有機高分子材料の性能、機能に関する要求の多様化に伴い、単一の高分子化合物では満足させることが困難となり、高分子化合物に異なる性質をもつ異種材料を加え、複合化することが行われている。

例えば、強化材を有機高分子材料中に分散させることによる物性改質が広く行われており、具体的には、炭素繊維、ガラス繊維、金属繊維、セラミックス繊維、
20 アラミド繊維などの有機や無機の繊維状物質、あるいは炭酸カルシウム、シリカ、アルミナなどの粉末状の無機フィラーなどを添加し、均質に分散させることが行われている。

また、異種の高分子化合物を混合し、場合により相溶化剤を介して相溶化させ、ポリマーアロイ化することにより、新しい機能を発現させる研究も盛んに行われ

ている。

一方、最近、材料の組成を少しずつ変化させ、表と裏で性質が全く異なる複合材料である傾斜機能材料が注目され、例えばセラミックスの耐熱性と金属の強度を併せもつ金属－セラミックス複合傾斜機能材料が超音速航空機の機体材料などとして開発されている。

このような傾斜機能材料は、無機傾斜材料、有機傾斜材料および有機－無機複合傾斜材料に分類され、そして、複数の材料、例えば複数の異種の無機材料同士、複数の異種の有機材料同士、あるいは１種以上の有機材料と１種以上の無機材料を混合し、場所によって異なる分布密度、配向などを制御することで、複数の成分材料の物性を発現させうることから、例えば宇宙・航空分野、自動車分野、エレクトロニクス分野、医療分野、エネルギー分野、さらには放射線や電磁波のシールド分野などにおける利用が期待される。

ところで二酸化チタンなどの半導体を光電極とすることにより、水が水素と酸素とに光分解される、いわゆる本多－藤嶋効果〔「工業化学雑誌」第７２巻、第１０８～１１３ページ（１９６９年）〕が見出されて以来、光触媒の開発や実用化研究が盛んに行われるようになってきた。この光触媒は、例えば、二酸化チタンなどの半導体粒子を、そのバンドギャップ以上のエネルギーの光で励起すると、伝導帯に電子が生じ、かつ価電子帯に正孔が生じ、このエネルギーに富んで電子－正孔対を利用するものである。

このような光触媒を応用して、例えば脱臭、防汚、抗菌、殺菌、さらには廃水中や廃ガス中の環境汚染上の問題となっている各種物質の分解・除去などが検討されている。

光触媒としては、これまで種々の半導体的特性を有する化合物、例えば二酸化チタン、酸化鉄、酸化タングステン、酸化亜鉛などの金属酸化物、硫化カドミウムや硫化亜鉛などの金属硫化物などが知られているが、これらの中で、二酸化チタン、特にアナターゼ型二酸化チタンは実用的な光触媒として有用である。この

二酸化チタンは、太陽光などの日常光に含まれる紫外線領域の特定波長の光を吸収することによって優れた光触媒活性を示し、この光触媒作用に由来する強力な酸化作用によって防汚、防臭、抗菌、空気浄化、水浄化、超親水性などの機能を発揮する。

5 二酸化チタンなどの光触媒がもつこのような光触媒機能を効果的に発揮させ、それを工業的に利用する研究が現在盛んに行われている。例えば、光触媒を材料の表面に被覆したり、材料表面の塗膜中に混入させておけば、光を照射するだけで材料表面に有機物を分解する作用をもたせることが可能であり、汚れにくいガラスやタイル、便器などで実用化され始めている。また、この光触媒を利用した
10 種々の機能性製品の開発研究が積極的に行われている。例えば(1)大気汚染の元凶となる窒素酸化物を太陽の光エネルギーで分解する建材、(2)透明な光触媒でガラス表面を被覆してなる、付着した汚れを自然分解するとともに、抗菌効果を有するガラス、(3)光触媒の超親水性や防汚性能を利用してフィルム表面に光触媒層を設けてなる、ガラス窓などの表側表面に貼付するウインドフィルム、(4)
15 シリカゲル粒子に二酸化チタン微粉末を被覆してなる排水処理用剤などの実用化が検討されている。

ところが、光触媒機能をもつ二酸化チタン等の光触媒は、プラスチックなどの有機基板には簡単に担持されず、何らかのバインダーを必要とすることが多い。また該光触媒を有機基板上に直接コーティングしたり、該基材中に混入させると、
20 光触媒作用により有機基板が短時間で劣化するのを免れないと言う問題が生じる。

このような問題を解決するために、例えば有機基板上に有機系接着剤等を介して二酸化チタン等の光触媒のコーティング膜を設けることも試みられているが、この場合経時的にバインダーと光触媒体との接着性が低下したり、白濁化・干渉色の発生等の好ましくない事態を招来する。また、例えば有機基板上に無機系接着剤等を介して二酸化チタン等の光触媒のコーティング膜を設けることも試みら
25 れているが、この場合では、基板との接着性が十分ではなかったり、次第に接着

層自体にクラックなどが発生し、結果として経時的なバインダーと基体との接着性の低下、白濁化・干渉色の発生等の好ましくない事態を招来する。また、二酸化チタン等の光触媒をシリカで被覆したマイクロカプセルが開発され、このマイクロカプセルを有機基体中に混入して、消臭・抗菌機能を付与することが試みられている。このようなマイクロカプセルは、光触媒が表面に露出し難いため、有機基板の劣化が抑制されるとともに、カプセルには微小な孔が多数存在しており、分子の小さな有機物は入り込むことが出来るので、触媒機能は効果的に発揮される。しかしながら、このような構造のマイクロカプセルは、その光触媒活性を高活性にすることも難しく、また光触媒のもう一つの特徴である親水化現象を十分に応用することは困難である。またその製造方法に煩雑な操作を必要とし、製造コストが高くつくのを免れないという欠点を有している。

他方、プラスチック基材上に、前記光触媒活性材料以外の様々な無機系または金属系材料、例えば導電性材料、ハードコート剤、光記録材料、磁性粉、赤外線吸収材料などからなる層を設け、機能性材料を作製することが広く行われている。

プラスチック基材上に、このような無機系または金属系材料層を設ける場合、一般に基材との密着性が不十分であるために、例えばプラスチック基材上に無機系プライマー層を設け、その上に無機系または金属系材料層を形成させる方法が、よく用いられる。しかしながら、この方法においては、無機系プライマー層と無機系または金属系材料層との密着性は良好であるものの、プラスチック基材と無機系プライマー層との密着性は必ずしも十分ではなく、耐熱密着性に劣ったり、あるいは経時により密着性が低下したりするなどの問題があった。

したがって、プラスチック基材上に無機系または金属系材料層を密着性よく形成させる技術の開発が望まれていた。

本発明は、このような事情のもとで、新規な機能性材料として種々の用途、例えば塗膜や、有機材料と無機または金属材料との接着剤、有機基材と光触媒塗膜との間に設けられ、有機基材の劣化を防止する中間膜や、有機基材と無機系また

は金属系材料層との密着性を向上させる中間膜などの用途に有用な、厚さ方向に組成が連続的に変化する有機－無機複合傾斜材料、このものを効率よく製造する方法およびその用途を提供することを目的とするものである。

5 発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、分子中に加水分解により金属酸化物または金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物と加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物、または金属窒化物重合体との混合物を加水分解処理せずにまたは加水分解処理して得られた塗布液を有機基板上に塗布し、加熱乾燥処理することにより形成される有機高分子化合物と金属系化合物との化学結合物を含有する有機－無機複合材料が、材料中の金属系化合物の含有率が材料の表面から深さ方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有する新規な有機－無機複合傾斜材料であり、前記用途に有用であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

15 すなわち、本発明は、

(1) 有機高分子化合物と金属系化合物との化学結合物を含有する有機－無機複合材料であって、材料中の金属系化合物の含有率が、材料の表面から深さ方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有することを特徴とする有機－無機複合傾斜材料、

20 (2) 上記有機－無機複合傾斜材料からなる被膜を基材上に形成させることを特徴とするコーティング剤、好ましくは有機基材に対する塗膜形成用、有機材料と無機または金属材料との接着剤用および有機基材と少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層との間に介在させる中間膜形成用として用いられるコーティング剤、

25 (3) 上記有機－無機複合傾斜材料を用いたことを特徴とする基材、

(4) 上記有機－無機複合傾斜材料を接着剤として用いたことを特徴とする有機

一無機接着材料、および

(5) 上記有機一無機複合傾斜材料を中間膜として介在させ、かつ少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層を有することを特徴とする物品、を提供するものである。

- 5 また、前記有機一無機複合傾斜材料は、本発明に従えば、(A) 分子中に加水分解により金属酸化物または金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物と (B) (イ) 加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物、または (ロ) 金属窒化物重合体との混合物を加水分解処理せずにまたは加水分解処理して塗布液を調製したのち、有機材からなる基板上に上記塗布液からなる塗膜を形成し、次いで加熱乾燥処理することにより製造することができる。
- 10

図面の簡単な説明

図1は、実施例1で得られた有機一無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

- 15 図2は、実施例2で得られた有機一無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

図3は、実施例3で得られた有機一無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

- 20 図4は、実施例4で得られた有機一無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

図5は、実施例5で得られた有機一無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

図6は、実施例6で得られた有機一無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびチタン原子の含有率との関係を示すグラフである。

- 25 図7は、比較例1で得られた塗膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

図 8 は、比較例 2 で得られた塗膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

図 9 は、比較例 3 で得られた塗膜における可視光領域での透過率スペクトルの経時変化を示すグラフである。

5 図 10 は、比較例 4 で得られた塗膜における可視光領域での透過率スペクトルの経時変化を示すグラフである。

図 11 は、比較例 5 で得られた塗膜における可視光領域での透過率スペクトルの経時変化を示すグラフである。

10 図 12 は、実施例 1 で得られた有機-無機複合膜における可視光領域での透過率スペクトルの経時変化を示すグラフである。

図 13 は、実施例 1 で得られた有機-無機複合膜および比較例 3～5 で得られた塗膜における紫外線照射日数と波長 500 nm での透過率の減少量との関係を示すグラフである。

15 図 14 は、実施例 1 で得られた、有機-無機複合膜を中間膜とし、二酸化チタンコート膜が設けられたフィルムのサンシャインウェザーメーターの曝露試験における可視光線透過率の変化を示すグラフである。

図 15 は、実施例 7 で得られた有機-無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

20 図 16 は、実施例 8 で得られた、有機-無機複合膜を中間膜とし、二酸化チタンコート膜が設けられたフィルムのサンシャインウェザーメーターの曝露試験における可視光線透過率の変化を示すグラフである。

図 17 は、実施例 9 で得られた、有機-無機複合膜を中間膜とし、二酸化チタンコート膜が設けられたフィルムのサンシャインウェザーメーターの曝露試験における可視光線透過率の変化を示すグラフである。

25 図 18 は、実施例 10 で得られた有機-無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

図19は、実施例11で得られた3種類の有機-無機複合膜におけるスパッタリング時間とケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

図20は、実施例12で得られた4種類の有機-無機複合膜におけるスパッタリング時間とケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

5 図21は、比較例6で得られた、有機-無機複合膜を中間膜とし、二酸化チタンコート膜が設けられたフィルムのサンシャインウェザーメーターの曝露試験における可視光線透過率の変化を示すグラフである。

10 図22は、比較例7で得られた、アンダーコート剤を中間膜とし、二酸化チタンコート膜が設けられたフィルムのサンシャインウェザーメーターの曝露試験における可視光線透過率の変化を示すグラフである。

図23は、比較例8で得られた、アンダーコート剤を中間膜とし、二酸化チタンコート膜が設けられたフィルムのサンシャインウェザーメーターの曝露試験における可視光線透過率の変化を示すグラフである。

15 図24は、実施例14で得られた有機-無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

図25は、実施例15で得られた有機-無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

図26は、実施例16で得られた有機-無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

20 図27は、実施例17で得られた有機-無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

図28は、実施例18で得られた有機-無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

25 図29は、実施例19で得られた有機-無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

図30は、実施例21で得られた有機-無機複合膜におけるスパッタリング時

間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

図 3 1 は、比較例 9 で得られた有機－無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

5 図 3 2 は、実施例 2 4 で得られた有機－無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

図 3 3 は、実施例 2 5 で得られた有機－無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

10 本発明の有機－無機複合傾斜材料は、有機高分子化合物と金属系化合物とが化学結合してなる複合体を含有する有機－無機複合材料、好ましくは該複合体からなる有機－無機複合材料であって、材料中の金属系化合物の含有率が、材料表面から深さ方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有するものである。

15 このような成分傾斜構造の確認は、例えば、有機材からなる基板上に設けた有機－無機複合傾斜材料の塗膜表面に、スパッタリングを施して膜を削っていき、経時的に膜表面の炭素原子と金属原子の含有率を、X線光電子分光法などにより測定することによって、行うことができる。具体的に例を挙げて説明すると、図 1 は、後述の実施例 1 において、ポリメチルメタクリレート基板上に設けられた厚さ 0.6 μm の有機－無機複合材料（金属原子として、ケイ素原子を含む）からなる塗膜における、スパッタリング時間と炭素原子及びケイ素原子の含有率との関係を示すグラフであって、この図から分かるように、スパッタリングを施す
20 前の塗膜表面は、ほぼ 100% 近くケイ素原子で占められているが、スパッタリングにより膜が削られていくに伴い、膜表面のケイ素原子の含有率が減少するとともに、炭素原子の含有率が増加し、スパッタリング時間が約 30 分間を過ぎた
25 時点から、膜表面はほぼ炭素原子のみとなる。

すなわち、この傾斜材料においては、材料中の金属酸化物系化合物の含有率が、

表面から基板方向に逐次減少していることが示されている。

本発明の有機－無機複合傾斜材料は、有機高分子化合物に金属系化合物が化学結合した複合体を含有することを特徴としており、このような化学結合による複合体は、後で説明する本発明の方法によって容易に形成させることができる。

5 本発明の傾斜材料における金属系化合物の種類については特に制限はなく、金属酸化物系化合物、または金属酸化物系化合物を介して有機高分子化合物に化学結合してなる金属窒化物系化合物などを挙げることができるが、ゾルーゲル法により形成されうるものが好ましく、このような金属系化合物としては、例えばケイ素、チタン、ジルコニウム及びアルミニウムの中から選ばれる金属の酸化物系化合物を好ましく挙げるができる。これらの金属系化合物は1種の金属を含むものであってもよいし、2種以上の金属を含むものであってもよい。

10 また本発明の傾斜材料における上記金属系化合物の含有量としては特に制限はないが、金属酸化物換算で、通常5～98重量%、好ましくは20～98重量%、特に好ましくは50～90重量%の範囲である。有機高分子化合物の重合度や分子量としては、製膜化しうるものであればよく特に制限されず、高分子化合物の種類や所望の塗膜物性などに応じて適宜選定すればよい。

15 さらに、本発明の傾斜材料は、その厚みが5 μm 以下、特に0.01～1.0 μm の範囲のものが、傾斜性及び塗膜性能などの点から好適である。

20 このような有機－無機複合傾斜材料は、以下に示す本発明の方法により効率よく製造することができる。

 本発明の方法においては、まず(A)分子中に加水分解により金属酸化物または金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基(以下、加水分解性金属含有基と称すことがある。)を有する有機高分子化合物と(B)(イ)加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物(以下、加水分解性金属化合物と称すことがある。)25 、または(ロ)金属窒化物重合体との混合物を加水分解処理せずにまたは加水分解処理して塗布液を調製する。

上記（Ａ）成分である有機高分子化合物中の加水分解により金属酸化物または金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基及び（Ｂ）（イ）成分である加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物、または（ロ）成分の金属窒化物重合体における金属としては、例えばケイ素、チタン、ジルコニウム及びアルミニウムの中から選ばれる少なくとも１種を好ましく挙げることができる。

上記（Ａ）成分である分子中に加水分解により金属酸化物または金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物は、例えば該金属含有基を有する単量体と金属を含まない単量体とを共重合又は縮重合させることにより、得ることができる。

ここで加水分解により金属酸化物または金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基としては、例えば一般式（Ｉ）



（式中、 R^1 は加水分解性基または非加水分解性基であるが、その中の少なくとも１つは加水分解により、（Ｂ）成分と化学結合しうる加水分解性基であることが必要であり、また、 R^1 が複数の場合には、各 R^1 はたがいに同一であってもよいし、異なってもよく、 M^1 はケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどの金属原子、 n は金属原子 M^1 の価数である。）
で表される基を挙げることができる。

上記一般式（Ｉ）において、 R^1 のうちの加水分解により（Ｂ）成分と化学結合しうる加水分解性基としては、例えばアルコキシル基、イソシアネート基、塩素原子などのハロゲン原子、オキシハロゲン基、アセチルアセトネート基などが挙げられ、一方、（Ｂ）成分と化学結合しない非加水分解性基としては、例えば低級アルキル基などが好ましく挙げられる。

上記一般式（Ｉ）で表される金属含有基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリ－ n －プロポキシシリル基、トリイソプロポ

キシシリル基、トリ-*n*-ブトキシシリル基、トリイソブトキシシリル基、トリ-*sec*-ブトキシシリル基、トリ-*tert*-ブトキシシリル基、トリクロロシリル基、ジメチルメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルクロロシリル基、メチルジクロロシリル基、トリイソシアナトシリル基、メチルジイソシアナトシリル基など、トリメトキシチタニウム基、トリエトキシチタニウム基、トリ-*n*-プロポキシチタニウム基、トリイソプロポキシチタニウム基、トリ-*n*-ブトキシチタニウム基、トリイソブトキシチタニウム基、トリ-*sec*-ブトキシチタニウム基、トリ-*tert*-ブトキシチタニウム基、トリクロロチタニウム基、さらには、トリメトキシジルコニウム基、トリエトキシジルコニウム基、トリ-*n*-プロポキシジルコニウム基、トリイソプロポキシジルコニウム基、トリ-*n*-ブトキシジルコニウム基、トリイソブトキシジルコニウム基、トリ-*sec*-ブトキシジルコニウム基、トリ-*tert*-ブトキシジルコニウム基、トリクロロジルコニウム基、またさらには、ジメトキシアルミニウム基、ジエトキシアルミニウム基、ジ-*n*-プロポキシアルミニウム基、ジイソプロポキシアルミニウム基、ジ-*n*-ブトキシアルミニウム基、ジイソブトキシアルミニウム基、ジ-*sec*-ブトキシアルミニウム基、ジ-*tert*-ブトキシアルミニウム基、トリクロロアルミニウム基などが挙げられる。

上記共重合の例としては、エチレン性不飽和基および前記一般式 (I) で表される金属含有基を有する単量体と、エチレン性不飽和基を有し、かつ金属を含まない単量体とをラジカル共重合させることにより、所望の高分子化合物が得られる。具体的には、一般式 (II)



(式中、 R^2 は水素原子またはメチル基、 A はアルキレン基、好ましくは炭素数 1~4 のアルキレン基、 R^1 、 M^1 および n は前記と同じである。)

で表される金属含有基を含むアルキル基をエステル成分とする（メタ）アクリル酸エステル 1 種以上と、一般式（III）



5

（式中、R³ は水素原子またはメチル基、X は一価の有機基である。）

で表されるエチレン性不飽和基を有する単量体、特に好ましくは一般式（III-a）

10



（式中、R⁴ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、R³ は前記と同じである。）

15

で表される（メタ）アクリル酸エステル 1 種以上とをラジカル共重合させる方法を挙げることができる。

20

一方、縮重合の例としては、上記エチレン性不飽和基の代わりに、縮合により高分子量化可能な基、例えば縮合によりアミド結合、エステル結合あるいはウレタン結合などを生成する 2 つ以上の官能基と前記一般式（I）で表される金属含有基とを有する単量体と、縮合により高分子量化可能な基、例えば縮合によりアミド結合、エステル結合あるいはウレタン結合などを生成する 2 つ以上の官能基を有し、かつ金属含有基を含まない単量体とを縮重合させる方法などにより、所望の高分子化合物が得られる。

25

具体的には、いずれか一方の成分が前記一般式（I）で表される金属含有基を有するアミン成分と酸成分とを縮重合させ、ポリアミドを形成させる方法、あるいはいずれか一方の成分が前記一般式（I）で表される金属含有基を有するアルコール成分と酸成分とを縮重合させ、ポリエステルを形成させる方法などが挙げ

られる。

上記（B）（イ）成分である加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物（加水分解性金属化合物）としては、例えば一般式（IV）



（式中、R⁵は加水分解性基または非加水分解性基であるが、少なくとも2つは加水分解性基であり、かつ少なくとも1つは、加水分解により（A）成分と化学結合しうる加水分解性基であって、複数のR⁵はたがいに同一であってもよいし、異なってもよく、M²はケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどの金属原子、mは金属原子M²の価数である。）

で表される金属化合物を挙げることができる。

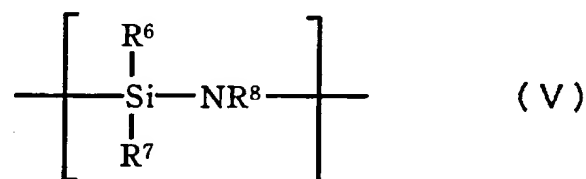
上記一般式（IV）におけるR⁵のうちの加水分解性基としては、例えばアルコキシル基、イソシアネート基、塩素原子などのハロゲン原子、オキシハロゲン基、アセチルアセトネート基などが挙げられ、一方非加水分解性基としては、例えば低級アルキル基、アリール基、アルケニル基などが好ましく挙げられる。

この加水分解性金属化合物としては、上記一般式（IV）で表される金属化合物から誘導されるオリゴマーや、一般式（IV）で表される金属化合物を複数種混合したものも用いることができる。

上記一般式（IV）で表される金属化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシランなど、並びにこれらに対応するテトラアルコキシチタンおよびテトラアルコキシジルコニウム、さらにはトリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリ-*n*-プロポキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリ-*n*-ブトキシアルミニウム、トリイソブトキシアルミニウム、トリ-*sec*-ブトキシアルミニウム、トリ

tert-ブトキシアルミニウムなどの金属アルコキシド、あるいは金属アルコキシドオリゴマー、例えば市販品のアルコキシシランオリゴマーである「メチルシリケート 51」、「エチルシリケート 40」（いずれもコルコート社製商品名）など、さらにはテトライソシアナトシラン、メチルトリイソシアナトシラン、テトラクロロシラン、メチルトリクロロシランなどが挙げられるが、この（B）（イ）成分としては、金属のアルコキシドが好適である。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方（B）（ロ）成分である金属窒化物重合体としては、例えば一般式（V）



（式中、R 6、R 7 および R 8 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、若しくはこれらの基以外のフルオロアルキル基などの炭素原子がケイ素原子に直結する基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基またはアルコキシル基であるが、その少なくとも 1 つは水素原子である。）で表される構造単位を含む数平均分子量 1 0 0 ～ 5 0 0 0 0 のポリシラザンなどを好ましく挙げることができる。

本発明の方法においては、（B）（イ）成分として金属アルコキシドを用いる場合にはアルコール、ケトン、エーテルなどの適当な極性溶剤中において、前記（A）成分の高分子化合物および（B）（イ）成分の金属アルコキシドの混合物を、塩酸、硫酸、硝酸などの酸、あるいは固体酸としてのカチオン交換樹脂を用い、通常 0 ～ 6 0 ℃、好ましくは 2 0 ～ 4 0 ℃の温度にて加水分解処理し、固体酸を用いた場合には、それを除去したのち、さらに、所望により溶剤を留去または添加し、塗布するのに適した粘度に調節して塗布液を調製する。温度が低すぎ

る場合は加水分解が進まず、高すぎる場合は逆に加水分解が進みすぎ、その結果得られる傾斜塗膜の傾斜性が低下するおそれがある。なお、(B) (イ) 成分の金属アルコキシドを含む極性溶剤溶液を予め調製し、これに酸を加えて加水分解反応を進めておき、このものと (A) 成分を混合し、さらに加水分解処理してもよい。

また、(B) (イ) 成分として、イソシアネート系金属化合物やハロゲン系金属化合物を用いる場合、あるいは (B) (ロ) 成分を用いる場合には、通常成膜前には加水分解処理は行わず、成膜時またはそれ以降において、空気中の水分により加水分解させる方法が用いられる。

無機成分は、その種類によっては塗布液調製後も、加水分解、重縮合が徐々に進行して塗布条件が変動する場合があるので、塗布液に不溶の固体の脱水剤、例えば無水硫酸マグネシウムなどを添加することにより、ポットライフの低下を防止することができる。この場合、塗布液は、該脱水剤を除去してから、塗布に用いる。

次に、このようにして得られた塗布液を用い、有機材からなる基板上に、乾燥塗膜の厚さ、通常 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に中間膜用途として、好ましくは $0.01\sim1.0\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.02\sim0.7\text{ }\mu\text{m}$ の範囲になるように、ディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などの公知の手段により塗膜を形成し、公知の乾燥処理、例えば $40\sim150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で加熱乾燥処理することにより、本発明の有機-無機複合傾斜材料が得られる。

本発明においては、(A) 成分と (B) (イ) 成分のうちの金属アルコキシドとの混合物の加水分解処理により、(A) 成分の高分子化合物中の加水分解性金属含有基が加水分解するとともに、(B) (イ) 成分の金属アルコキシドも加水分解して一部重合する。次に、この塗布液を有機材からなる基板（有機基材と称することがある。）に塗布することにより、(A) 成分の高分子化合物中のフレ

キシブルな高分子鎖の部分が基板に吸着されるとともに、側鎖の金属含有基の加水分解部分は基板から離れたところに位置する。この塗膜を加熱乾燥処理することにより、上記側鎖の金属含有基の加水分解がさらに進行するとともに、(B)

(イ) 成分の金属アルコキシドの加水分解、重合もさらに進行し、そしてこの際、
5 上記側鎖の加水分解により生成した反応性基、例えばシラノール基と (B) (イ) 成分の加水分解、重合物が縮合(化学結合)することにより、高分子化合物と金属酸化物系化合物とが化学結合した複合体が形成する。

また、(A) 成分と (B) (イ) 成分のうちのイソシアネート系やハロゲン系金属化合物または (B) (ロ) 成分との混合物からなる塗布液を有機材からなる
10 基板に塗布することにより、(A) 成分の高分子化合物中のフレキシブルな高分子鎖の部分が基板に吸着されるとともに、側鎖の加水分解性金属含有基は基板から離れたところに位置する。この塗膜は成膜時または加熱乾燥処理時に空気中の水分により、上記側鎖の加水分解性金属含有基の加水分解が進行するとともに、
15 上記側鎖の加水分解により生成した反応性基、例えばシラノール基と (B) (イ) 成分のイソシアネート系やハロゲン系金属化合物の加水分解物または (B) (ロ) 成分の金属窒化物重合体が化学結合した複合体が形成する。

したがって、本発明の複合傾斜材料は、特開平 8 - 2 8 3 4 2 5 号公報に記載されている傾斜複合体とは根本的に異なるものである。

このようにして有機基材上に形成された本発明の複合傾斜材料においては、
20 材料中の金属系化合物の含有率は、表面ではほぼ 1 0 0 % であるが、基板方向に逐次減少していき、基板近くでは、ほぼ 0 % になる。

すなわち、本発明の複合傾斜材料は、一般に、有機基材上に形成された膜状物からなり、かつ実質上、該膜状物の有機基材に当接している面が有機高分子系化合物成分であって、もう一方の開放系面が金属系化合物である。

25 本発明においては、前記機構により複合傾斜材料が形成されることから、塗膜の形成後、有機材からなる基板に高分子鎖の部分が吸着されるのに必要な時間、

一般的には少なくとも液体状態を数秒間程度保持することが肝要である。

使用する有機成分の可溶性溶媒と無機成分の可溶性溶媒は、通常は異なる溶媒が用いられ、それらが混和性を有する必要がある。また、塗工機あるいはスプレー法等での塗布において、厚み斑がなくかつ良好な傾斜構造を得るためには、無機成分同士が縮合する前に高分子化合物の吸着が起こるようにするためにも、上記無機成分可溶性溶媒の蒸発点を有機成分可溶性溶媒の蒸発点以上に高くするのが好ましい。なお、有機成分と無機成分の両者を溶解できるものであれば、単独溶媒でも使用可能である。

有機材からなる基板としては特に制限はなく、例えばポリメチルメタクリレートなどのアクリル樹脂、ポリスチレンやABS樹脂などのスチレン系樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、6-ナイロンや6,6-ナイロンなどのポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロースアセテートなどのセルロース系樹脂などからなる基板を挙げることができる。

これらの基板は、本発明の傾斜材料との密着性をさらに向上させるために、所望により、酸化法や凹凸化法などにより表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理などが挙げられ、また、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は基板の種類に応じて適宜選ばれる。

なお、本発明における有機材からなる基板は、有機系材料以外の材料、例えば金属系材料、ガラスやセラミックス系材料、その他各種無機系または金属系材料からなる基材の表面に、有機系塗膜を有するものも包含する。

このようにして得られた本発明の有機-無機複合傾斜材料は、前記したような

優れた傾斜性を有するとともに、(1)基板と無機膜の熱収縮あるいは物理的伸縮に対する応力を緩和する性質、(2)屈折率が連続的に変化する、(3)無機成分や有機成分の混合比によって、任意かつ簡便にその傾斜性を制御しうる、(4)無機成分の形態による成膜時の表面構造の制御が可能であるなどの性質を有することから、新しい機能性材料として、種々の用途に有用である。

本発明はまた、該有機-無機複合傾斜材料からなる被膜を基材上に形成させるコーティング剤をも提供するものである。

このコーティング剤としては、前記の(A)分子中に加水分解により金属酸化物または金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物と(B)(イ)加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物、または(ロ)金属窒化物重合体との混合物を加水分解処理せずにまたは加水分解処理して得られた塗布液からなるものを好ましく挙げることができる。

このコーティング膜は下記の用途に用いることができる。

まず、塗膜としての用途に用いられる。該有機-無機複合傾斜材料は、有機基材に対する接着性に優れており、かつ塗膜表面は金属酸化物または金属窒化物の性質を有することから、例えば各種プラスチックフィルム上に該材料からなるコート層を設けることにより、耐擦傷性や耐熱性などに優れると共に、密着性の良好なハードコートフィルムを得ることができる。

次に、接着剤としての用途に用いられる。

本発明の傾斜材料は、前記したように有機基材との密着性に優れるとともに、表面は金属系化合物であるので、無機または金属材料との密着性に優れている。したがって、有機材料と無機または金属材料との接着剤として好適である。

さらに、有機基材と、少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層との間に介在させる中間膜としての用途に用いられる。

有機基材上に無機系または金属系材料を含むコート層を形成する場合、一般に有機基材と該コート層との密着性が不十分であって、耐久性に劣り、経時により

剥離したり、あるいは熱や湿気などにより剥離しやすくなるという問題が生じる。

5 本発明の傾斜材料を中間膜として、上記有機基材と無機系または金属系材料を含むコート層との間に介在させることにより、該中間膜は前記したように傾斜性を有することから、有機基材との密着性に優れると共に、その上に設けられる無機系または金属系材料を含むコート層との密着性にも優れ、その結果、有機基材上に無機系または金属系材料を含むコート層を極めて密着性よく、形成させることができる。

本発明においては、該中間膜の厚さは、通常 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.02\sim 0.7\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。

10 前記無機系または金属系材料を含むコート層としては特に制限はなく、様々なコート層を形成することができるが、例えば（１）光触媒活性材料層、（２）無機系または金属系導電性材料層、（３）無機系または金属系材料を含むハードコート層、（４）無機系または金属系光記録材料層または無機系または金属系誘電体層などを好ましく挙げることができる。

15 次に、各無機系または金属系材料を含むコート層について説明する。

（１）光触媒活性材料層：

有機基材表面に、二酸化チタンなどの光触媒活性材料のコート層を設けた場合、その光触媒作用により、有機基材が短時間で劣化するという問題が生じる。したがって、光触媒作用により、劣化しにくい無機バインダーを介して有機基材上に二酸化チタンなどの光触媒活性材料のコート層を設けることが試みられている。
20 しかしながら、無機バインダーは、有機基材との接着力が不十分であり、耐久性に劣るという問題がある。

25 本発明の傾斜材料を中間膜として、有機基材と光触媒活性材料のコート層との間に介在させた場合、有機基材との密着性に優れ、しかも表面はほぼ金属系化合物であるため、光触媒活性材料のコート層との密着性が良い上、中間膜が光触媒作用により劣化しにくく、有機基材を十分に保護することができる。

また、表面に有機系塗膜を有する金属系基材と光触媒活性材料層との間に、本発明の傾斜材料を中間膜として介在させることができる。この中間膜は、上記有機基材の場合と同様に、有機系塗膜との密着性に優れ、しかも光触媒活性材料のコート層との密着性が良い上、光触媒作用により劣化しにくく、有機系塗膜を十分に保護することができる。このような用途としては、特に表面に有機系塗膜を有する自動車用鋼板上に光触媒活性材料層を設ける場合に有用である。

表面に有機系塗膜を有する金属系基材としては、例えば冷延鋼板、亜鉛めっき鋼板、アルミニウム／亜鉛合金めっき鋼板、ステンレス鋼板、アルミニウム板、アルミニウム合金板などの金属系基材に有機系塗膜を形成したものを挙げることもできる。

本発明の傾斜材料を、このような中間膜として用いる場合、その上に設けられる光触媒活性材料のコート層が光触媒能の高い二酸化チタンである場合に、特に有効である。

(2) 無機系または金属系導電性材料層：

表面に導電性材料層を有する有機基材、特にプラスチックフィルムは、エレクトロルミネッセンス素子（EL素子）、液晶表示素子（LCD素子）、太陽電池などに用いられ、さらに電磁波遮蔽フィルムや帯電防止性フィルムなどとして用いられている。このような用途に用いられる導電性材料としては、例えば酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛、酸化カドミウム、ITO（インジウムチンオキシド）などの金属酸化物や、金、白金、銀、ニッケル、アルミニウム、銅のような金属などの無機系または金属系導電性材料が用いられる。そして、これらの無機系または金属系導電性材料は、通常真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの公知の手段により、プラスチックフィルムなどの有機基材上に、厚さ50～2000オングストローム程度の薄膜として形成される。

このようにして形成された無機系または金属系導電性材料層は、有機基材との密着性が不十分であるので、本発明の傾斜材料を中間膜として、有機基材と該無

機系または金属系導電性材料層との間に介在させることにより、有機基材と無機系または金属系導電性材料層との密着性を向上させることができる。また、透明導電性フィルムが要求される場合においても、本発明の傾斜材料からなる中間膜を介在させることにより、透明性が損なわれることはほとんどない。

5 (3) 無機系または金属系材料を含むハードコート層：

表面硬度が良好で、優れた耐擦傷性や耐摩耗性を有するハードコートフィルムは、例えば、車両、建物などの窓ガラスや窓用プラスチックボードなどの表面貼付用として、あるいはCRTディスプレイやフラットパネルディスプレイなどの保護用などとして広く用いられている。

10 一方、プラスチックレンズは、ガラスレンズに比べて、軽量でかつ安全性、加工性、ファッション性などに優れていることから、近年急速に普及してきている。しかしながら、このプラスチックレンズは、ガラスレンズに比べて傷が付きやすいという欠点を有しており、したがって、その表面をハードコート層で被覆することが行われている。

15 このようなハードコートフィルムやプラスチックレンズに設けられるハードコート層の材料としては、例えばアルキルトリヒドロキシシランおよびその部分縮合物とコロイダルシリカとシリコン変性アクリル樹脂とからなる混合物、オルガノトリアルコキシシラン加水分解縮合物、アルコキシシラン加水分解縮合物とコロイダルシリカとの混合物、ジルコニウム、アルミニウムおよびチタニウムの中
20 から選ばれる金属とキレート化合物とシリコン変性アクリル樹脂とからなる混合物などの無機系または金属系材料を含むハードコート剤が多用されている。

プラスチックフィルムやプラスチックレンズなどの有機基材上にハードコート層を形成するには、前記の無機系または金属系材料を含むハードコート剤を、公知の方法、例えばバーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法、スプレーコート法などを用いて、乾燥膜厚が1～30 μm 程度になるように有機基材上に塗布し、乾燥処理する方法

25

が、通常用いられる。

このようにして形成された無機系または金属系材料を含むハードコート層は、有機基材との密着性が不十分であるので、本発明の傾斜材料を中間膜として、有機基材と該ハードコート層との間に介在させることにより、有機基材と無機系または金属系材料を含むハードコート層との密着性を向上させることができる。またプラスチックレンズにおいて、本発明の傾斜材料からなる中間膜を介在させても、該プラスチックレンズの透明性の低下や干渉縞の発生などをもたらすことはほとんどない。

(4) 無機系または金属系光記録材料層または無機系または金属系誘電体層：

近年、書き換え可能、高密度、大容量の記憶容量、記録再生ヘッドと非接触等という特徴を有する光記録媒体として、半導体レーザー光等の熱エネルギーを用いて磁性膜の磁化反転を利用して情報を記録し磁気光学効果を利用して読み出す光磁気ディスクや結晶から、アモルファスへの相変化を利用した相変化ディスクが開発され、実用化に至っている。

このような光記録媒体は、一般に、透光性樹脂基板（有機基材）、例えばポリカーボネートやポリメチルメタクリレートなどの基板上に光記録材料層、誘電体層、金属反射層、有機保護層などが順次積層された構造を有しており、また、基板と光記録材料層との間に、誘電体下地層を設ける場合もある。

基板上に設けられる光記録材料層には、例えばTb-Fe、Tb-Fe-Co、Dy-Fe-Co、Tb-Dy-Fe-Coなどの無機系の光磁気型記録材料、あるいはTeO_x、Te-Ge、Sn-Te-Ge、Bi-Te-Ge、Sb-Te-Ge、Pb-Sn-Te、Tl-In-Seなどの無機系の相変化型記録材料が用いられる。また、所望により、基板と光記録材料層との間に設けられる誘電体下地層には、例えばSiN、SiO、SiO₂、Ta₂O₅などの無機系材料が用いられる。

前記無機系の光記録材料層や誘電体下地層は、通常真空蒸着法、スパッタリン

グ法、イオンプレーティング法などの公知の手段によって形成される。

このようにして形成された無機系または金属系光記録材料層または無機系誘電体下地層は、透光性樹脂基板との密着性が不十分であるので、本発明の傾斜材料を中間膜として、透光性樹脂基板と該光記録材料層または該誘電体下地層との間に介在させることにより、基板と光記録材料層または誘電体下地層との密着性を向上させることができる。

その他無機系または金属系材料を含むコート層としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫、硫化亜鉛、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、錫ドープ酸化インジウム（ITO）などの無機系赤外線吸収剤層、メタル蒸着された磁性層などが挙げられる。

本発明は、さらに、上記有機－無機複合傾斜材料を用いてなる基材、該複合傾斜材料を接着剤として用いてなる有機－無機接着材料および該複合傾斜材料を中間膜として介在させ、かつ少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層を有する物品をも提供する。

前記基材の具体例としては、本発明の有機－無機複合傾斜材料を中間膜として介在させ、かつ少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層を有する有機基材、あるいは、本発明の有機－無機複合傾斜材料を中間膜として介在させ、かつ光触媒活性材料層を有する、表面に有機系塗膜が設けられた金属系基材などを好ましく挙げることができる。

また、物品の具体例としては、少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層が、(1)光触媒活性材料層、(2)無機系または金属系導電性材料層、(3)無機系または金属系材料を含むハードコート層、および(4)無機系または金属系光記録材料層または無機系または金属系誘電体層であるものなどを好ましく挙げることができる。

本発明の有機－無機複合傾斜材料の用途としては、上述の用途以外に、例えば(1)強誘電体薄膜（チタン酸バリウム、チタン酸鉛、チタン酸ストロンチウム

等) の中間膜

(2) 金属蒸着薄膜からなるUVカットフィルムの中間膜、

(3) 金属蒸着薄膜からなる熱線遮蔽フィルムの中間膜、

(4) シリカーチタニア積層膜からなる低反射・無反射コーティング膜の中間膜、

5 (5) シリカーチタニア積層膜からなるヘッドアップディスプレイコンバイナーフィルムの中間膜、

(6) ソルゲル法により無機酸化物に機能性分子をドーピングさせた薄膜用の中間膜(シリカ等の無機成分中に、蛍光色素、レーザー用色素、フォトクロミック材料、エレクトロクロミック材料、非線形工学材料を分散させた薄膜)、

10 (7) 塗布用無機系抗菌材用のアンダーコート、

(8) 無機成分がシリカからなる傾斜膜表面のOH基を利用してカップリング反応により、酵素、抗体、蛋白質等の分子を化学結合させる固定化用膜としての利用、

15 (9) 傾斜膜表面のシリカのOH基を利用して、シラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、ジルコネート系カップリング剤等の反応サイトとしての利用、

(10) 傾斜膜表面のシリカのOH基を利用して、重合可能な官能基を結合させ、グラフト反応場としての利用、

20 (11) プラスチックの耐蝕コーティング(チタニア、アルミナ、ジルコニア及びチタニア-シリカ、アルミナ-シリカ、ジルコニア-シリカ等の複合酸化物)、

(12) プラスチックの耐熱コーティング、

(13) プラスチック表面のブリードアウト防止コーティング(プラスチック中の添加剤の表面へのブリードアウトを遮断)、

(14) プラスチック表面の酸化防止膜、

25 (15) 透明樹脂をコア層としたクラッド層を傾斜膜で形成した光ファイバー、

(16) 同上で透明樹脂を太径のロッドとしたロッドレンズ、

などを挙げることができる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

5 実施例 1

(1) 有機－無機複合膜の形成

メタクリル酸メチル [和光純薬工業 (株) 製] 11.8 g および 3-メタクリ
ロキシプロピルトリメトキシシラン [信越化学工業 (株) 製] 0.5 g を混合し、
よく攪拌したのち、これに、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル [和光純薬
10 工業 (株) 製] 0.2 g を添加し、攪拌しながら 70°C で 2.5 時間反応させた。
反応終了後、室温まで冷却したのち、アセトン 246 ミリリットル中に重合物を
溶解させ、さらにエタノール 123 ミリリットルを加え、(A) 成分の有機高分子
化合物の溶液 (以下、高分子溶液と称す。) を調製した。

一方、テトラエトキシシラン [和光純薬工業 (株) 製] 61.5 ミリリットル
15 中に、塩酸 0.05 g/ミリリットル濃度の塩酸・イソプロパノール溶液 30.
8 ミリリットルを攪拌しながら滴下し、室温で 5 時間攪拌を続けた。この無機成
分溶液を、上記で得た高分子溶液中に静かに滴下し、室温で 4 時間攪拌したのち、
アセトン 515 ミリリットルで希釈し、よく攪拌後、さらにエタノール 738 ミ
リリットルで希釈して塗布液を調製した。

20 この塗布液をスピンコート法 (1500 rpm、10 秒間) にて、ポリメチル
メタクリレート基板上に塗布し、70°C で 12 時間加熱乾燥処理することにより、
厚さ 0.6 μ m の有機－無機複合膜を形成させた。

(2) 評価

(イ) 傾斜性

25 上記 (1) で得た有機－無機複合膜に、XPS 装置「PHI-5600」 [ア
ルバック・ファイ (株) 製] を用い、アルゴン・スパッタリング (4 kV) を 5

分間隔で施して膜を削り、膜表面の炭素原子とケイ素原子の含有率を、X線光電子分光法により測定し、傾斜性を調べた。

図1に、スパッタリング時間（膜の深さと関係する）と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフで示す。この図から、優れた傾斜性を有することが分かる。

（ロ）二酸化チタン中間膜用途の耐久性

上記（1）で得られた有機-無機複合膜を中間膜とし、この上に「STS-01」〔石原産業（株）製〕を蒸留水で3倍に希釈した光触媒コート剤を、スピンコート法（1500rpm、10秒間）により塗布し、70℃で12時間乾燥固着させることにより、厚さ0.4μmの二酸化チタンコート膜を形成した。

これを密閉シリカガラス容器内に入れ、温度60℃、相対湿度50％に調整したのち、ブラックライトを用いて光照射（光量2.0mW/cm²）し、紫外線照射に伴う可視光（400～800nm）での透過率の経時変化を測定した。

図12に、可視光領域での該膜の透過率スペクトルの経時変化を示す。

また、紫外線照射時間に対する波長500nmでの透過率の経時変化から、その透過率の減少速度を数値化し、これを耐久性評価の指数とした。

図13に、紫外線照射日数と波長500nmでの透過率の減少量との関係をグラフで示す。

図12及び図13から、優れた耐久性を有することが分かる。

〈促進曝露試験〉

さらに、この膜をサンシャインウェザーメータ（機内温度60℃、スプレーサイクル120分中18分）を用いて促進曝露試験を行い、光触媒による劣化の度合いを光線透過率の変化及び外観の変化により調べた。図14にサンシャインウェザーメータの曝露時間に対する可視光線透過率の変化を示す。500nmの光線透過率は、試験前の90％に対し、20日間経過後は87％とほぼ維持しており、また外観上の変化もなく、良好な耐候性を示した。

実施例 2

実施例 1 において、ポリメチルメタクリレート基板の代わりにポリスチレン基板を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、有機－無機複合膜を形成させた。この膜について、実施例 1 と同様にして傾斜性を評価した。

- 5 図 2 に、スパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフで示す。この図から、優れた傾斜性を有することが分かる。

実施例 3

- 10 実施例 1 において、ポリメチルメタクリレート基板の代わりにポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして有機－無機複合膜を形成させた。この膜について実施例 1 と同様にして、傾斜性を評価した。

図 3 に、スパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフで示す。この図から、優れた傾斜性を有することが分かる。

実施例 4

- 15 実施例 1 において、ポリメチルメタクリレート基板の代わりにポリプロピレンフィルムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして有機－無機複合膜を形成させた。この膜について実施例 1 と同様にして、傾斜性を評価した。

図 4 に、スパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフで示す。この図から、優れた傾斜性を有することが分かる。

実施例 5

- 20 実施例 1 において、塗布液をエタノール／アセトン混合溶剤（容量比 1／1）で 5 倍に希釈して用い、かつスピンコート法の代わりにディップコート法（引上げ速度 0.5 cm／分）を採用した以外は、実施例 1 と同様にして有機－無機複合膜を形成させた。この膜について実施例 1 と同様にして、傾斜性を評価した。

- 25 図 5 に、スパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフで示す。この図から、優れた傾斜性を有することが分かる。

実施例 6

実施例 1 において、テトラエトキシシラン 61.5 ミリリットルの代わりに、
テトライソプロポキシチタン [和光純薬工業 (株) 製] 84.0 ミリリットルを
用いた以外は、実施例 1 と同様にして有機-無機複合膜を形成させた。この膜に
ついて実施例 1 と同様にして、傾斜性を評価した。

- 5 図 6 に、スパッタリング時間と炭素原子およびチタン原子の含有率との関係を
グラフで示す。この図から、優れた傾斜性を有することが分かる。

実施例 7

- 10 実施例 1 において、ポリメチルメタクリレート基板の代わりにポリカーボネー
ト基板 (三菱エンジニアリングプラスチック (株) 製ユーピロン、厚み 400 μm)
を用いた以外は、実施例 1 と同様にして有機-無機傾斜複合膜を形成させた。こ
の膜について、実施例 1 と同様にして傾斜性を評価した。

図 15 に、スパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係
をグラフで示す。この図から、優れた傾斜性を有することが分かる。

実施例 8

- 15 (1) 有機-無機複合膜の形成

[(A) 成分の調製]

- 20 100 ミリリットルのガラス製容器にメタクリル酸メチル [和光純薬工業 (株)
製 (以後 MMA と略記することがある)] 10.92 g 及び 3-メタクリロキシ
プロピルトリメトキシシラン [信越化学工業 (株) 製 (以後 MP TMS と略記する
ことがある)] 2.71 g を入れて混合し、よく攪拌したのち、これに、2, 2
'-アソビスイソブチロニトリル [和光純薬工業 (株) 製] 0.2 g を添加し、蓋
をして密閉した。この容器をウォーターバス中に置き、マグネチックスターラー
で攪拌しながら、70 °C で 2.5 時間ラジカル重合反応を行った。反応終了後、
重合物を室温まで冷却したのち、アセトン 100 ミリリットル中に重合物 1.0
25 g を溶解させ、(A) 成分の有機高分子化合物の溶液 (以下、高分子溶液と称す)
を調製した。

〔（Ｂ）成分の調製〕

一方、テトラエトキシシラン〔和光純薬工業(株)製試薬特級（以後ＴＥＯＳと略記することがある）〕１２ｇをエタノール１０ミリリットル中に溶解した溶液に、濃塩酸３．１ｇとエタノール５ミリリットルからなる溶液を攪拌しながら徐々に滴下した。この混合溶液を室温で５時間攪拌し、（Ｂ）成分の無機成分溶液とした。

〔傾斜膜塗布液の調製〕

高分子溶液１０ミリリットルをアセトン４０ミリリットルで希釈し、よく攪拌後、エタノール４０ミリリットルを添加し、さらに無機成分溶液１０ミリリットルを加え、攪拌して傾斜膜塗布液を調製した。

〔傾斜膜のスピンコート〕

スピンコーターの回転カップ上に、１２ｃｍ角のポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム〔東レ(株)製ルミラーＴ－６０、フィルム厚み１８８μｍ〕を固定し、フィルムの表面を濡らすように上記傾斜膜塗布液をフィルム上に載せ、フィルム全体を濡らし終わってから５秒後、回転カップを１５００ｒｐｍ、１０秒間にて回転させ、塗布液をスピンコートした。塗布されたフィルムをオーブン中７０℃で１２時間加熱乾燥処理することにより、厚さ０．２μｍの有機－無機複合膜をＰＥＴフィルム上に形成させた。

（２）アンモニア処理

上記フィルムを０．０５Ｎのアンモニア水に５分間浸漬したのち、オーブン中７０℃で１２時間加熱乾燥した。

（３）評価

〔光触媒酸化チタンコート剤の塗布〕

この有機－無機複合膜上に酸化チタン光触媒コート剤（日本曹達(株)製ビストレータＮＤＣ－２００Ｃ）をイソプロパノールで１０倍に希釈した液を、スピンコート法（１５００ｒｐｍ、２０秒間）にて塗布し、オーブン中８０℃で１２時

間乾燥及び熱処理を行うことにより、厚さ0.15 μm の酸化チタンコート膜を形成した。

[促進曝露試験]

上記光触媒酸化チタンがコーティングされたフィルムについて、サンシャイン
5 ウェザーメーター（機内温度60℃、スプレーサイクル120分中18分）を用
いて促進曝露試験を行い、光触媒による劣化の度合いを光線透過率の変化及び外
観の変化により調べた。図16にサンシャインウェザーメーターの曝露時間に対
する可視光線透過率の変化を示す。500nmの光線透過率は、試験前の81%
10 に対し、20日間経過後は79%とほぼ維持しており、また外観上の変化もなく、
良好な耐候性を示した。

また上記（1）でコーティングしたフィルムをオートクレーブ中にて、130
℃、1.7kgf/cm²の条件で3時間加熱処理したものについて、上記と同
様にして光触媒酸化チタンコート剤を塗布し、サンシャインウェザーメーターに
15 による曝露試験を行ったところ、アンモニア処理フィルムと同様に良好な結果が得
られた。

実施例9

[傾斜中間膜のコロナ放電処理]

実施例8において、PETフィルム【東レ(株)製ルミラーT-60、フィルム
厚み188 μm 】上に傾斜膜塗布液をコーティングした後、コロナ放電処理装置
20 （春日電機(株)製、印加電圧150V、電流15A）で3秒間処理した以外は、
実施例8と同様にして光触媒酸化チタンがコートされたフィルムを得た。このフ
ィルムをサンシャインウェザーメーターによる促進曝露試験を行った。図17に
サンシャインウェザーメーターの曝露時間に対する可視光線透過率の変化を示す。
500nmの光線透過率は、試験前の81%に対して、20日間経過後は79%
25 とほぼ維持しており、また外観上の変化もなく、良好な耐候性を示した。

実施例10

実施例 8 において、MMA/MP TMS のモル比を 10/1 として、(A) 成分の 10 g/リットルのアセトン溶液を調製した。一方、TEOS 12 g および濃塩酸 2.5 g、エタノール 5 g の混合溶液を滴下し、10 時間攪拌して無機成分液とした。(A) 成分液の 3 ミリリットルとアセトン 22 ミリリットル及び無機成分液 4 ミリリットルを混合し、さらに n-ヘキサノール 21 ミリリットルを加えよく攪拌した。この液に PET フィルムを浸漬し、15 cm/分の速度で引き上げてコーティングした。このコーティングフィルムの傾斜性を実施例 1 と同様に測定した。図 18 に、スパッタリング時間とケイ素原子の含有率との関係を示す。この図から優れた傾斜性を有することが分かる。

実施例 11

実施例 8 において、MMA/MP TMS のモル比を 1/1、20/1、100/1 として、(A) 成分が 10 g/リットルのアセトン溶液を調製した。一方、TEOS 12 g および濃塩酸 2.5 g、エタノール 5 g の混合溶液を滴下し、10 時間攪拌して無機成分液とした。(A) 成分液の 3 ミリリットルとアセトン 22 ミリリットル及び無機成分液 4 ミリリットルを混合し、さらに n-ヘキサノール 21 ミリリットルを加えよく攪拌した。この液に PET フィルムを浸漬し、5.0 cm/分の速度で引き上げてコーティングした。このコーティングフィルムの傾斜性を実施例 1 と同様に測定した。図 19 に、上記 3 種類の MMA/MP TMS (モル比) について、スパッタリング時間とケイ素原子の含有率との関係を示す。この図から MMA/MP TMS のモル比の変化により、傾斜の傾きを制御できることが分かる。

実施例 12

実施例 8 において、MMA/MP TMS のモル比を 10/1 として、(A) 成分が 10 g/リットルのアセトン溶液を調製した。一方、TEOS 12 g および濃塩酸 2.5 g、エタノール 5 g の混合溶液を滴下し、10 時間攪拌して無機成分液とした。(A) 成分液の 1 ミリリットルとアセトン 4 ミリリットルに無機成

分液を任意量加え、無機成分濃度が1、2、4、6重量%の塗布液を調製した。この液を実施例8と同様の方法でPETフィルム上のスピンコートし、有機-無機複合傾斜膜を得た。この傾斜膜の傾斜性を実施例1と同様に測定した。図20に、上記4種類の無機成分濃度の傾斜膜における、スパッタリング時間とケイ素原子の含有率との関係を示す。この図から無機成分濃度の変化により、傾斜の傾きを制御できることが分かる。

実施例13

実施例4と同様の方法で3cm角の黒色塗料が塗られた自動車鋼板（アクリル／メラニン樹脂コート）上に傾斜膜塗布液をコーティングし、オープン中70℃、12時間乾燥した。得られた膜付自動車鋼板をプラズマジェット（春日電機(株)製PJ-1）で3秒間処理したのち、酸化チタン光触媒コート剤（日本曹達(株)製NDC-200C）1gを濃塩酸0.08gと2-プロパノール9gにより希釈したものをスピンコート法（1500rpm、20秒間）にて塗布し、80℃のオープン中1時間乾燥および熱処理を行うことにより厚さ0.2μmの酸化チタンコート膜を形成した。上記光触媒がコーティングされた自動車鋼板を、サンシャインウェザーメーター（試験機内温度60℃、スプレーサイクル120分中18分）により促進曝露試験を行い、水の接触角及び外観の変化を調べた。20日間経過後に水接触角の測定を行ったところ、接触角3°未満であり、試験前と比べて表面の超親水性に変化はなかった。また干渉縞や白化も見られず良好な耐久性を示した。

表1に、曝露時間と傾斜膜の接触角および外観との関係を示す。

表1

		曝 露 時 間 (hr)					
		0	60	120	180	240	420
傾斜膜	接触角(度)	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
	外 観	良好	良好	良好	良好	良好	良好

比較例 1

実施例 1 における高分子溶液の調製において、3-メタクリロキシプロピルト
リメトキシシランを用いずに、メタクリル酸メチルの量を 12 g に変更した以外
は、実施例 1 と同様にして塗膜を形成させた。この膜について実施例 1 と同様に
5 して傾斜性を評価した。

図 7 に、スパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を
グラフで示す。この図から分かるように、傾斜性を有する膜が得られなかった。

比較例 2

実施例 1 において、ポリメチルメタクリレート基板の代わりにガラス基板を用
いた以外は、実施例 1 と同様にして塗膜を形成させた。この膜について実施例 1
10 と同様にして傾斜性を評価した。

図 8 に、スパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を
グラフで示す。この図から分かるように、傾斜性を有する膜が得られなかった。

比較例 3

市販のアクリルシリコーン樹脂溶液「GS-1020」〔東亜合成（株）製〕
6.5 g をトルエン／イソプロパノール混合溶剤（容量比 1／1）20 g に加え、
15 攪拌混合したものを、ポリメチルメタクリレート基板上にスピンコート法（15
00 rpm、10 秒間）で塗布し、70℃で 12 時間乾燥させて、中間膜としての
塗膜を形成させた。

この膜の二酸化チタン中間膜用途の耐久性について、実施例 1 と同様にして評
価した。

図 9 に、可視光領域での該膜の透過率スペクトルの経時変化を示し、図 13 に、
紫外線照射日数と波長 500 nm での透過率の減少量との関係をグラフで示す。

図 9 および図 13 から分かるように、この膜は良好な耐久性を示さなかった。

比較例 4

市販の無機接着剤「エチルシリケート 40」〔コルコート（株）製〕8.1 g

を、トルエン／イソプロパノール混合溶剤（容量比 1／1）20 g に加え、攪拌混合したものを、ポリメチルメタクリレート基板上にスピンコート法（1500 rpm、10 秒間）で塗布し、70℃で12時間乾燥させて、中間膜としての塗膜を形成させた。

- 5 この膜の二酸化チタン中間膜用途の耐久性について、実施例 1 と同様にして評価した。

図 10 に、可視光領域での該膜の透過率スペクトルの経時変化を示し、図 13 に、紫外線照射日数と波長 500 nm での透過率の減少量との関係をグラフで示す。

- 10 図 10 および図 13 から分かるように、この膜は良好な耐久性を示さなかった。
比較例 5

- 市販のアクリルシリコーン樹脂溶液「GS-1020」[東亜合成（株）製]
5.0 g をトルエン／イソプロパノール混合溶剤（容量比 1／1）10 g に加え、攪拌混合したものに、市販の無機接着剤「エチルシリケート 40」[コルコート
15 （株）製] 1.9 g をゆっくり滴下し、攪拌混合した。さらに、トルエン／イソプロパノール混合溶剤（容量比 1／1）10 g を添加し、攪拌混合して塗布液を調製した。この塗布液を、ポリメチルメタクリレート基板上にスピンコート法（1500 rpm、10 秒間）で塗布し、70℃で12時間乾燥させて、中間膜としての塗膜を形成させた。

- 20 この膜の二酸化チタン中間膜用途の耐久性について、実施例 1 と同様にして評価した。

図 11 に、可視光領域での該膜の透過率スペクトルの経時変化を示し、図 13 に、紫外線照射日数と波長 500 nm での透過率の減少量との関係をグラフで示す。

- 25 図 11 および図 13 から分かるように、この膜は多少良好な耐久性を示すが、やはり透過率の減少が確認された。

比較例 6

実施例 8 において、MP TMS を使用せず、(A) 成分と (B) 成分が化学結合していない有機-無機複合膜用塗布液を合成した。すなわち、50 ミリリットルのガラス製容器にメタクリル酸メチル [和光純薬工業(株)製] 12 g および 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル [和光純薬工業(株)製] 0.2 g を添加し、蓋をして密閉した。この容器をウォーターバス中に置き、マグネチックスターラーで攪拌しながら、75℃で2.5時間ラジカル重合反応を行った。反応終了後、重合物を室温まで冷却したのち、アセトン20ミリリットル中に上記重合物0.2 g を溶解させ、MP TMS を含まない高分子溶液を調製した。

一方、実施例 8 と同様にテトラエトキシシランを使用して (B) 成分の無機成分溶液を得た。

以後、実施例 8 と同様に塗布液を調製して、PET フィルムにコーティングし、さらに光触媒酸化チタンコート剤を塗布して得られたフィルムのサンシャインウェザーメーターによる促進曝露試験の結果を図 21 に示す。500 nm における光線透過率は、試験前の 83 % から 5 日間経過後ですでに光線透過率が 45 % まで低下し、外観上においても白化が生じて膜が劣化していることが分かった。

比較例 7

実施例 1 において、有機-無機複合膜塗布液の代わりに、市販の光触媒酸化チタンコート剤用アンダーコート剤 (日本曹達(株)製ピストレータ NDC-100 A) をアクリル基板に塗布した以外は、実施例 1 と同じ方法で光触媒酸化チタンがコートされたフィルムを得た。このフィルムをサンシャインウェザーメーターによる促進曝露試験を行った。図 22 にサンシャインウェザーメーターの曝露時間に対する可視光線透過率の変化を示す。500 nm における光線透過率は、試験前の 76 % から 5 日間経過後ですでに光線透過率が 57 % まで低下し、外観上においても白化が生じて膜が劣化していることが分かった。

比較例 8

実施例 8 において、有機－無機複合膜塗布液の代わりに市販の光触媒酸化チタンコート剤用アンダーコート剤を用いた以外は、実施例 8 と同じ方法で光触媒酸化チタンがコートされたフィルムを得た。このフィルムをサンシャインウェザーメーターによる促進曝露試験を行った。図 23 にサンシャインウェザーメーターの曝露時間に対する可視光線透過率の変化を示す。500 nm における光線透過率は、試験前の 74 % から 20 日間経過後で光線透過率が 66 % まで低下し、外観上においても白化が生じて膜が劣化していることが分かった。

実施例 14

〔(A) 成分の調製〕

メチルメタクリレート 21.8 g および 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 5.41 g を混合し、よく攪拌したのち、これに 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.4 g を添加し、攪拌しながら 70℃ で 2.5 時間反応させた。放冷後、得られた重合物の内、4 g を 2 リットルのメチルエチルケトンに溶解し、(A) 成分の高分子溶液を調製した。

〔(B) 成分の調製〕

一方、テトラエトキシシラン 480 g とエタノール 400 g の混合溶液中に、濃硝酸 40 g とエタノール 200 g と水 460 g の混合液を攪拌しながらゆっくり滴下し、室温で 5 時間攪拌を継続し、(B) 成分の無機成分溶液とした。

〔傾斜膜塗布液の調製〕

(A) 成分の高分子溶液にエチルセロソルブ 1.5 リットルを添加し、攪拌混合したのち、これに (B) 成分の無機成分溶液 500 g を添加し、よく攪拌して傾斜膜塗布液を調製した。

〔傾斜膜のバーコート〕

ヒラノテクシード (株) 社製の「マルチコーター M200」にてキスマイヤーバー法 (線径 0.1 mm、ライン速度 10 m/min、乾燥温度 120℃) にて、東レ (株) 社製 PET フィルム「ルミラー T-60」(厚み 50 μm、幅 330

mm) に塗工し、厚み $0.1 \mu\text{m}$ の有機-無機複合膜を形成させた。この膜について実施例 1 と同様にして傾斜性を評価した。図 24 にスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフに示す。この図から優れた傾斜性を有することが分かる。

5 実施例 15

実施例 14 と同様にして得られた重合物の内、2 g を 1 リットルのメチルイソブチルケトンに溶解して (A) 成分の高分子溶液とした。この高分子溶液に、1-ブタノール 0.8 リットルを添加し、攪拌混合したのち、実施例 14 における (B) 成分の無機成分溶液 200 g を添加し、よく攪拌して傾斜膜塗布液を調製した。

10

これを、アネスト岩田 (株) 社製スプレーガン「W-88 シリーズ」により、エア圧 0.2 MPa 、スプレー距離 15 cm、スプレー運行速度 15 m/min にて、三菱レーヨン (株) 社製アクリル板「アクリライト」(厚み 2 mm, $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$) に塗工し、 80°C で乾燥処理して、厚み $0.15 \mu\text{m}$ の有機-無機複合膜を形成させた。この膜について実施例 1 と同様にして傾斜性を評価した。図 25 にスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフに示す。この図から優れた傾斜性を有することが分かる。

15

実施例 16

実施例 14 と同様にして得られた重合物の内、1 g を松本製薬工業 (株) 製テトライソシアナトシラン「オルガチックスー Si 400」56 g を 1 リットルのトルエンに溶解して傾斜膜塗布液を調製した。

20

これを、アネスト岩田 (株) 社製スプレーガン「W-88 シリーズ」により、エア圧 0.2 MPa 、スプレー距離 15 cm、スプレー運行速度 15 m/min にて、三菱レーヨン (株) 社製アクリル板「アクリライト」(厚み 2 mm, $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$) に塗工し、 25°C で乾燥処理して、厚み $0.12 \mu\text{m}$ の有機-無機複合膜を形成させた。この膜について実施例 1 と同様にして傾斜性

25

を評価した。図26にスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフに示す。この図から優れた傾斜性を有することが分かる。

実施例17

5 実施例14と同様にして得られた重合物の内、1gを東燃(株)製ポリシラザン「L110(20重量%キシレン溶液)」0.29リットルを0.71リットルのキシレンに溶解して傾斜膜塗布液を調製した。

これを、スピンコーター(1500rpm、15秒)にてPETフィルム「東レミラーT-60」に塗工し、80℃で1時間、95℃、80%RHで3時間乾燥処理して、厚み0.12μmの有機-無機複合膜を形成させた。この膜について実施例1と同様にして傾斜性を評価した。図27にスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフに示す。この図から優れた傾斜性を有することが分かる。

実施例18

[(A)成分の調製]

15 スチレン(和光純薬工業)11.86gと3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.42gを容量50ミリリットルのガラス容器に入れ、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gを加えて、攪拌して完全に溶解させた。次に70℃に調整した湯浴にて、この容器を5時間加熱し、スチレンを重合させた。得られたポリスチレン共重合体0.2mgを、別のガラス容器に移し、テトラヒドロフラン溶媒200ミリリットルに溶解させ、(A)成分の高分子溶液を調製した。

[傾斜膜の調製]

容量100ミリリットルのガラス容器にテトラヒドロフラン40ミリリットル、エタノール40ミリリットルを入れ、これに上記高分子溶液と実施例1で得られた無機成分溶液10ミリリットルずつ加え、傾斜膜塗布液を調製した。

[傾斜膜のスピンコート]

上記塗布液を用いて、実施例 1 に準ずる方法で、スピンコート法により P E T 基板上に塗布し、乾燥させて有機－無機複合膜を形成させた。

この膜について実施例 1 と同様にして傾斜性を評価した。図 2 8 にスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフに示す。この図から優れた傾斜性を有することが分かる。

実施例 1 9 導電性フィルム

(1) 有機－無機複合膜の形成

メチルメタクリレート 1 0 . 9 2 g および 3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 2 . 7 1 g を混合し良く攪拌した後、これに、2 , 2′－アゾビスイソブチロニトリル 0 . 2 g を添加し、攪拌しながら 7 5 °C で 3 時間反応させた。得られた重合物の内 1 . 0 g をアセトン 1 0 0 ミリリットルに溶解させ、(A) 成分の有機高分子化合物の溶液（以下、高分子溶液と称す。）を調製した。

一方、テトラエトキシシラン 1 2 g をエタノール 1 0 ミリリットルに溶解した溶液に、濃塩酸 3 . 1 g とエタノール 5 ミリリットルからなる溶液を攪拌しながら徐々に滴下した。この混合溶液を室温で 5 時間攪拌し、(B) 成分の無機成分溶液を得た。

アセトン 4 0 ミリリットルに高分子溶液 1 0 ミリリットルを混合し均一に攪拌した後、エタノール 4 0 ミリリットルを添加し、更に、無機成分 1 0 ミリリットルを加え、均一になるまで攪拌した。

この塗布液をスピンコート法 (1 5 0 0 r p m 、 1 0 秒) にて厚みが 0 . 1 8 8 mm のポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、4 0 °C で 1 2 時間加熱乾燥することにより、基板上に有機－無機複合膜を形成させた。

この膜の X P S (アルバック・ファイ社製、P H I－5 6 0 0) のデプスプロファイル測定により、炭素とケイ素の含有比率を測定し、傾斜性を調べた。図 2 9 に、スパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフで示す。この図から優れた傾斜性を有することが判る。

(2) 導電性フィルムの作製

(1) で得られた膜上に、酸化インジウム 90 重量%及び酸化第二スズ 10 重量%からなる酸化物ターゲットを用い、アルゴンと酸素の混合ガス（容積比で 9 : 1）雰囲気下で、DC マグネトロンスパッタ装置（島津製作所、HS-720）にて厚さ 40 nm の透明導電膜を形成させ、導電性フィルムを作製した。

得られた導電性フィルムを用い、その特性としてシート抵抗値、光線透過率、基盤目剥離試験、耐熱試験を以下の方法に従って調べた。その結果を表 2 にまとめた。

(イ) シート抵抗値

片面に形成された透明導電膜シート抵抗値 (Ω/\square) を抵抗率計を用いて測定した。

(ロ) 光線透過率

分光光度計（島津製作所、UV-2100）を用い、550 nm の光線透過率 (%) を測定した。

(ハ) 基盤目剥離試験

JIS K 5400 に準じ、基盤目テープ法を実施した。各試験片の塗膜面にロータリーカッターにて 1 mm 角の基盤目を 100 マス付け、ニチバン製セロテープ（登録商標）を圧着させた後、800 mm/min の速度で 180 度の剥離試験を実施した。100 マスのうち剥離の有無を数えることにより密着性の評価を行った。

(ニ) 耐熱性

試験片をオープン中で、70℃で 2 時間保持後、-30℃に 2 時間かけて降温し、その後 -30℃で 2 時間保持し、再び 70℃まで 2 時間かけて昇温する過程を 5 サイクル行う、ヒートサイクル試験を実施した。評価は、シート抵抗値の測定ならびに基盤目剥離試験により、塗膜の密着性（100 マス中の剥離の有無）を確認することにより行った。

実施例 20

実施例 7 で得られた有機-無機複合傾斜膜つきポリカーボネートフィルムに対して、実施例 19 と同様の方法で導電性フィルムを作製した。

表 2 にこの導電性フィルムの特性を示す。

5

実施例 21

テトラエトキシシラン 8.33 g とメチルトリメトキシシラン 1.36 g をエタノール 10 ミリリットルに溶解した溶液に、濃塩酸 3.1 g とエタノール 5 ミリリットルからなる溶液を攪拌しながら徐々に滴下した。この混合溶液を室温で 5 時間攪拌し、無機成分溶液を得た。

10

アセトン 40 ミリリットルに実施例 19 の (A) 高分子溶液 10 ミリリットルを混合し均一に攪拌した後、エタノール 40 ミリリットルを添加し、更に、無機成分溶液 10 ミリリットルを加え、均一になるまで攪拌した以外は、実施例 19 と全く同操作にて導電性フィルムを作製した。

15

図 30 に、ITO 膜をコーティングする前の有機-無機複合膜の XPS (アルバック・ファイ社製、PHI-5600) のデプスプロファイル測定により、炭素とケイ素の含有比率を測定し、傾斜性を調べた結果を記載した。

表 2 にこの導電性フィルムの特性を示す。

比較例 9

20

実施例 19 において、メチルメタクリレート 12 g に、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.2 g を添加し、攪拌しながら 75 °C で 3 時間反応させて、得られた重合物の内 1.0 g をアセトン 100 ミリリットルに溶解させ、ポリメチルメタクリレート化合物の溶液を調製した以外は、実施例 19 と全く同操作を行い導電性フィルムを作製した。

25

図 31 に、ITO 膜をコーティングする前の有機-無機複合膜の XPS (アルバック・ファイ社製、PHI-5600) のデプスプロファイル測定により、炭素とケイ素の含有比率を測定し、傾斜性を調べた結果を記載した。

表 2 にこの導電性フィルムの特性を示す。

比較例 10

比較例 9 にて調製したポリメチルメタクリレート化合物の溶液 10 ミリリットルをアセトン 20 ミリリットルとエタノール 20 ミリリットルにて希釈し塗布液とした以外は実施例 19 と全く同操作にて導電性フィルムを作製した。

表 2 にこの導電性フィルムの特性を示す。

表 2

	導電性フィルムの特性				
	シート抵抗 (Ω/\square)	光線 透過率 (%)	碁盤目 剥離試験	耐 熱 性	
				シート抵抗 (Ω/\square)	碁盤目 剥離試験
実施例 19	300	85	94/100	320	92/100
実施例 20	280	83	100/100	280	100/100
実施例 21	280	85	95/100	280	93/100
比較例 9	310	84	50/100	1300	40/100
比較例 10	300	85	100/100	1850	35/100

表 2 から分かるように、本発明の複合傾斜膜を中間膜として用いた実施例の導電性フィルムは、耐熱試験後においても、導電性および密着性はほとんど変わらないが、比較例のものは、耐熱試験後に、導電性および密着性共に大きく低下している。

実施例 22 ハードコートフィルム

実施例 8 において、基材フィルムをポリカーボネートフィルムに代えた以外は、実施例 8 と同様の方法で、有機-無機複合傾斜膜つきフィルムを得た。これに、(株)日本ダクロシャムロック製シリコンハードコート剤 [ゾルガード NP730] を、乾燥後の膜厚が 4 μm となるようにバーコーターを用いて成膜し、その後 8

0℃で2時間の硬化処理を行い、所望のハードコート膜付き基材を得た。なお、ハードコート前のフィルムについて、鉛筆硬度を測定したところ、ポリカーボネートフィルムのみはF、複合傾斜膜を設けたフィルムではHであった。

このハードコート膜付き基材について以下の試験を実施した。結果を表3にまとめた。

(1) 密着性

J I S K 5 4 0 0 に準じ、碁盤目テープ法を実施した。各試験片の塗膜面にロータリーカッターにて1mm角の碁盤目を100マス付け、ニチバン製セロテープを圧着させた後、300mm/minの速度で180度の剥離試験を実施した。100マスのうち剥離の有無を数えることにより密着性の評価を行った。

(2) 膜硬度

J I S K 5 4 0 0 に準じ、ヨシミツ精機(株)製、鉛筆ひっかき試験機により鉛筆硬度試験を実施し、塗膜の傷の有無により膜硬度を評価した。

(3) 耐摩耗性

ヨシミツ精機(株)製、テーパー式摩耗試験機により、塗膜の耐摩耗試験を実施した(試験条件:摩耗回数200回、荷重500g、摩耗輪CS-10F)。試験後の曇り度(ヘイズ値:ΔH%)により耐摩耗性を評価した。

(4) 耐熱性

試験片をオープン中で、70℃で2時間保持後、-30℃に2時間かけて降温し、その後-30℃で2時間保持し、再び70℃まで2時間かけて昇温する過程を5サイクル行う、ヒートサイクル試験を実施した。評価は、碁盤目テープ法により、塗膜の密着性(100マス中の剥離の有無)を確認することにより行った。

実施例23、24

基板を、厚み0.4mmのポリカーボネートフィルムから実施例19で作製した厚み0.188mmのポリエチレンテレフタレートフィルムに傾斜膜をコートしたフィルム(実施例23)ならびに、厚み0.2mmのアクリルフィルム(実

5 施例 2 4) に変更した以外は実施例 2 2 と全く同様の操作にて、ハードコート膜付き基材を得た。この膜付き基材の評価結果を表 3 にまとめた。図 3 2 に、実施例 2 4 のフィルムについて、ハードコーティング前の膜の X P S (アルバック・ファイ社製、P H I - 5 6 0 0) のデプスプロファイル測定により、炭素とケイ素の含有比率を測定し、傾斜性を調べて結果を記載した。

なお、ポリエチレンテレフタレートフィルムおよびそれに複合傾斜膜を設けたフィルムの鉛筆硬度は、それぞれ 3 H および 4 H であり、アクリルフィルムおよびそれに複合傾斜膜を設けたフィルムの鉛筆硬度は、それぞれ 4 H および 5 H であった。

10 実施例 2 5

アセトン 4 0 ミリリットルに実施例 8 の (A) 成分の高分子溶液 1 0 ミリリットルを混合し均一に攪拌した後、エタノール 3 0 ミリリットルを添加し、更に、実施例 8 の (B) 成分の無機成分溶液 2 0 ミリリットルを加え、均一になるまで攪拌し、さらにフィルム基材をポリカーボネートフィルムに代えた以外は、全く
15 実施例 8 と同様の操作にて、ハードコート膜付き基板を得た。この膜付き基材の評価結果を表 3 にまとめた。図 3 3 に、ハードコート前の膜の X P S (アルバック・ファイ社製、P H I - 5 6 0 0) のデプスプロファイル測定により、炭素とケイ素の含有比率を測定し、傾斜性を調べて結果を記載した。

比較例 1 1

20 実施例 8 において、メチルメタクリレート 1 2 g に、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 0. 2 g を添加し、攪拌しながら 7 5 °C で 3 時間反応させて、得られた重合物の内 1. 0 g をアセトン 1 0 0 ミリリットルに溶解させ、ポリメチルメタクリレート化合物の溶液を調製して高分子溶液とし、フィルム基材をポリカーボネートフィルムとした以外は実施例 8 と全く同操作を行い、ハードコート
25 膜付き基材を作製した。この膜付き基材の評価結果を表 3 にもとめた。

比較例 1 2

厚み 0.4 mm のポリカーボネートフィルムに、(株)日本ダクロシャムロック製シリコンハードコート剤〔ゾルガード NP 730〕を、乾燥後の膜厚が 4 μ m となるようにバーコーターにて成膜し、その後 80 $^{\circ}$ C で 2 時間の硬化処理を行い、所望のハードコート膜付き基材を得た。この膜付き基材の評価結果を表 3 にまとめた。

表 3

	密 着 性	膜 硬 度	耐摩耗性 ($\Delta H\%$)	耐 熱 性
実施例 2 2	100 / 100	4 H	8	100 / 100
実施例 2 3	94 / 100	6 H	8	92 / 100
実施例 2 4	100 / 100	6 H	6	100 / 100
実施例 2 5	100 / 100	4 H	8	100 / 100
比較例 1 1	44 / 100	3 H	28	34 / 100
比較例 1 2	10 / 100	2 H	5.5	0 / 100

表 3 から分かるように、傾斜膜をハードコート層のプライマーとして用いた場合（実施例 2 2 ～ 2 5）、傾斜膜は構造体中に無機成分及び有機成分を含み、かつ無機成分から有機成分にかけて傾斜構造を有しているため、有機基材とシリコン系ハードコート層の双方との接着性に極めて優れており、ハードコート層の性能を十分に発揮させ得る。

これに対し、(A) 成分のメチルメタクリレートポリマーと (B) 成分の無機成分との間に化学結合を有しないアクリルシリコンをハードコート層のプライマー層として用いた場合（比較例 1 1）、無機成分と有機成分とが化学結合していないため、傾斜構造にならず無機成分と有機成分との界面の密着性が低く、性能に劣る。

また、プライマーが無い場合（比較例 1 2）、ハードコート剤自身が無機材料

のシリコン系であるため、有機基材との密着性に乏しく、性能に劣る。

実施例 26 光記録媒体

5 実施例 7 で得られた傾斜膜つきポリカーボネートフィルムをスパッタ装置にセットし、傾斜膜の上に誘電体下地層（アンダーコート）として厚さ $8\mu\text{m}$ の Si N 層を成膜し、アンダーコート形成樹脂基板を得た。

アンダーコート形成樹脂基板をスパッタ装置にセットし、アンダーコート上に光磁気記録層として厚さ $10\mu\text{m}$ の Tb Dy Fe Co 層を成膜し、さらに誘電体保護層（トップコート）として厚さ $8\mu\text{m}$ の Si N 層を成膜することにより、所望の光磁気記録媒体を得た。

10 この光磁気記録媒体について以下の試験を実施した。結果を表 4 にまとめた。

(1) アンダーコートと基材フィルム間の密着性

15 J I S K 5 4 0 0 に準じ、碁盤目テープ法を実施した。各試験片の塗膜面にロータリーカッターにて 1mm 角の碁盤目を 100 マス付け、ニチバン製セロテープを圧着させた後、 $300\text{mm}/\text{min}$ の速度で 180 度の剥離試験を実施した。 100 マスのうち剥離の有無を数えることにより密着性の評価を行った。

また、試験片をオープン中で、 70°C で 2 時間保持後、 -30°C に 2 時間かけて降温し、その後 -30°C で 2 時間保持し、再び 70°C まで 2 時間かけて昇温する過程を 5 サイクル行う、ヒートサイクル試験を実施し、同様に密着性を測定した。

20 (2) 膜硬度

J I S K 5 4 0 0 に準じ、ヨシミツ精機(株)製、鉛筆ひっかき試験機により鉛筆硬度試験を実施し、塗膜の傷の有無により膜硬度を評価した。

実施例 27

25 アセトン 40 ミリリットルに実施例 19 の (A) 成分の高分子溶液 10 ミリリットルを混合し均一に攪拌した後、エタノール 30 ミリリットルを添加し、更に、実施例 19 の (B) 成分の無機成分溶液 20 ミリリットルを加え、均一になるま

で攪拌した操作以外は、全く実施例 19 と同様の操作にて、光磁気記録媒体を得た。この膜付き基材の評価結果を表 4 にまとめた。

比較例 13

メチルメタクリレート 12 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.2 g を混合、攪拌しながら 75℃ に保ち、3 時間反応させて有機高分子成分を得た以外は、実施例 26 と同一の操作で光磁気記録媒体を得た。

表 4 にこの光磁気記録媒体の特性を示す。

比較例 14

ポリカーボネート基板に、有機-無機複合膜を形成することなく実施例 26 と同手法にて光磁気記録媒体を作成した。

表 4 にこの光磁気記録媒体の特性を示す。

表 4

	アンダーコートと樹脂基板との密着性		膜 硬 度
	ヒートサイクル前	ヒートサイクル後	
実施例 26	100 / 100	95 / 100	H
実施例 27	100 / 100	94 / 100	H
比較例 13	81 / 100	65 / 100	H
比較例 14	0 / 100	0 / 100	F

なお、70℃、90%RH の高温高湿下で 40 時間保持した後の各基板の反りを測定し、データの書き込みおよび読みとりに支障がないかを調べたところ、実施例 26、27 および比較例 13、14 のいずれも問題はなかった。

産業上の利用可能性

本発明の有機－無機複合傾斜材料は、有機高分子化合物と金属系化合物との化学結合物を含有する有機－無機複合材料であって、該金属系化合物の含有率が材料の厚み方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有し、新規な機能性材料として各種用途、特にコーティング剤として、塗膜、有機材料と無機または金属材料との接着剤および有機基材と無機系または金属系材料を含むコート層との間に介在させる中間膜用に好適である。

10

15

20

25

請求の範囲

1. 有機高分子化合物と金属系化合物との化学結合物を含有する有機－無機複合材料であって、材料中の金属系化合物の含有率が、材料の表面から深さ方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有することを特徴とする有機－無機複合傾斜材料。
2. 有機－無機複合材料が、有機高分子化合物と金属系化合物との化学結合物からなるものである請求の範囲第1項に記載の有機－無機複合傾斜材料。
3. 金属系化合物が金属酸化物系化合物である請求の範囲第1項または第2項に記載の有機－無機複合傾斜材料。
4. 金属系化合物が、金属酸化物系化合物を介して有機高分子化合物に化学結合してなる金属窒化物系化合物である請求の範囲第1項または第2項に記載の有機－無機複合傾斜材料。
5. 厚みが5 μ m以下である請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の有機－無機複合傾斜材料。
6. 有機高分子化合物と金属系化合物との化学結合物が、分子中に加水分解により金属酸化物と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物と、加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物との混合物を加水分解処理してなるものである請求の範囲第3項または第5項に記載の有機－無機複合傾斜材料。
7. 有機高分子化合物と金属系化合物との化学結合物が、分子中に加水分解により金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物と、金属

窒化物重合体との混合物を加水分解処理してなる請求の範囲第4項または第5項に記載の有機－無機複合傾斜材料。

5 8. 分子中に加水分解により金属酸化物または金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物が、上記金属含有基を有する単量体と金属を含まない単量体とを共重合又は縮重合させて得られたものである請求の範囲第6項または第7項に記載の有機－無機複合傾斜材料。

10 9. 分子中に加水分解により金属酸化物または金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物が、エチレン性不飽和基を有する単量体と、エチレン性不飽和基および上記金属含有基を含む単量体との共重合体である請求の範囲第8項に記載の有機－無機複合傾斜材料。

15 10. 加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物が金属アルコキシドである請求の範囲第6項に記載の有機－無機複合傾斜材料。

20 11. 有機基材上に形成された膜状物からなり、かつ実質上、該膜状物の有機基材に当接している面が有機高分子系化合物成分であって、もう一方の開放系面が金属系化合物成分である請求の範囲第1項～第10項のいずれか1項に記載の有機－無機複合傾斜材料。

25 12. (A) 分子中に加水分解により金属酸化物または金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物と (B) (イ) 加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物、または (ロ) 金属窒化物重合体との混合物を加水分解処理せずにまたは加水分解処理して塗布液を調製したのち、有機材からなる基板上に上記塗布液からなる塗膜を形成し、次いで加熱乾燥処理することを特

徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の有機－無機複合傾斜材料の製造方法。

13. 乾燥塗膜の厚みが5 μ m以下である請求の範囲第12項に記載の方法。

5

14. (A)成分の分子中に加水分解により金属酸化物または金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物が、上記金属含有基を有する単量体と金属を含まない単量体とを共重合又は縮重合させて得られたものである請求の範囲第12項または第13項に記載の方法。

10

15. (A)成分の分子中に加水分解により金属酸化物または金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物が、エチレン性不飽和基を有する単量体と、エチレン性不飽和基および上記金属含有基を含む単量体との共重合体である請求の範囲第12項～第14項のいずれか1項に記載の方法。

15

16. (B) (イ)成分の加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物が、金属のアルコキシドである請求の範囲第12項～第15項のいずれか1項に記載の方法。

20

17. 請求の範囲第1項ないし第11項のいずれか1項に記載の有機－無機複合傾斜材料からなる被膜を基材上に形成させることを特徴とするコーティング剤。

25

18. (A)分子中に加水分解により金属酸化物または金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物と(B) (イ)加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物、または(ロ)金属窒化物重合体との混合物を加水分解処理せずにまたは加水分解処理して得られた塗布液からなる請求の範囲第

1 7 項に記載のコーティング剤。

1 9 . 有機基材に対する塗膜形成用として用いられる請求の範囲第 1 7 項または第 1 8 項に記載のコーティング剤。

5

2 0 . 有機材料と無機または金属材料との接着剤として用いられる請求の範囲第 1 7 項または第 1 8 項に記載のコーティング剤。

10

2 1 . 有機基材と、少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層との間に介在させる中間膜形成用として用いられる請求の範囲第 1 7 項または第 1 8 項に記載のコーティング剤。

2 2 . 少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層が光触媒活性材料層である請求の範囲第 2 1 項に記載のコーティング剤。

15

2 3 . 少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層が無機系または金属系導電性材料層である請求の範囲第 2 1 項に記載のコーティング剤。

20

2 4 . 少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層が無機系または金属系材料を含むハードコート層である請求の範囲第 2 1 項に記載のコーティング剤。

2 5 . 少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層が無機系または金属系光記録材料層または無機系または金属系誘電体層である請求の範囲第 2 1 項に記載のコーティング剤。

25

2 6 . 表面に有機系塗膜を有する金属系基材と光触媒活性材料層との間に介在さ

せる中間膜形成用として用いられる請求の範囲第 17 項または第 18 項に記載のコーティング剤。

5 27. 光触媒活性材料層が二酸化チタンコーティング膜である請求の範囲第 22 項または第 26 項に記載のコーティング剤。

28. 請求の範囲第 1 項ないし第 11 項のいずれか 1 項に記載の有機－無機複合傾斜材料を用いたことを特徴とする基材。

10 29. 有機基材である請求の範囲第 28 項に記載の基材。

30. 有機基材が、有機－無機複合傾斜材料を中間膜として介在させ、かつ少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層を有するものである請求の範囲第 29 項に記載の基材。

15

31. 有機－無機複合傾斜材料を中間膜として介在させ、かつ光触媒活性材料層を有する、表面に有機系塗膜が設けられる金属系基材である請求の範囲第 28 項に記載の基材。

20 32. 請求の範囲第 1 項ないし第 11 項のいずれか 1 項に記載の有機－無機複合傾斜材料を接着剤として用いたことを特徴とする有機－無機接着材料。

25 33. 請求の範囲第 1 項ないし第 11 項のいずれか 1 項に記載の有機－無機複合傾斜材料を中間膜として介在させ、かつ少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層を有することを特徴とする物品。

34. 少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層が光触媒活性材料層である請求の範囲第33項に記載の物品。

5 35. 少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層が無機系または金属系導電性材料層である請求の範囲第33項に記載の物品。

36. 少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層が無機系または金属系材料を含むハードコート層である請求の範囲第33項に記載の物品。

10 37. 少なくとも無機系または金属系材料を含むコート層が無機系または金属系光記録材料層または無機系または金属系誘電体層である請求の範囲第33項に記載の物品。

15

20

25

補正書の請求の範囲

[2000年3月6日(06.03.00)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1-2及び6-7は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. (補正後) 有機高分子化合物と金属系化合物とが化学的に結合した複合体を含む有機-無機複合材料であって、材料中の金属系化合物の含有率が、材料の表面から深さ方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有することを特徴とする有機-無機複合傾斜材料。
5
2. (補正後) 有機-無機複合材料が、有機高分子化合物と金属系化合物とが化学的に結合した複合体からなるものである請求の範囲第1項に記載の有機-無機複合傾斜材料。
10
3. 金属系化合物が金属酸化物系化合物である請求の範囲第1項または第2項に記載の有機-無機複合傾斜材料。
- 15 4. 金属系化合物が、金属酸化物系化合物を介して有機高分子化合物に化学結合してなる金属窒化物系化合物である請求の範囲第1項または第2項に記載の有機-無機複合傾斜材料。
- 20 5. 厚みが5 μm 以下である請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の有機-無機複合傾斜材料。
- 25 6. (補正後) 有機高分子化合物と金属系化合物とが化学的に結合した複合体が、分子中に加水分解により金属酸化物と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物と、加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物との混合物を加水分解処理してなるものである請求の範囲第3項または第5項に記載の有機-無機複合傾斜材料。

7. (補正後) 有機高分子化合物と金属系化合物とが化学的に結合した複合体が、分子中に加水分解により金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物と、金属窒化物重合体との混合物を加水分解処理してなる請求の範囲第4項または第5項に記載の有機-無機複合傾斜材料。

5

8. 分子中に加水分解により金属酸化物または金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物が、上記金属含有基を有する単量体と金属を含まない単量体とを共重合又は縮重合させて得られたものである請求の範囲第6項または第7項に記載の有機-無機複合傾斜材料。

10

9. 分子中に加水分解により金属酸化物または金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物が、エチレン性不飽和基を有する単量体と、エチレン性不飽和基および上記金属含有基を含む単量体との共重合体である請求の範囲第8項に記載の有機-無機複合傾斜材料。

15

10. 加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物が金属アルコキシドである請求の範囲第6項に記載の有機-無機複合傾斜材料。

11. 有機基材上に形成された膜状物からなり、かつ実質上、該膜状物の有機基材に当接している面が有機高分子系化合物成分であって、もう一方の開放系面が金属系化合物成分である請求の範囲第1項~第10項のいずれか1項に記載の有機-無機複合傾斜材料。

12. (A) 分子中に加水分解により金属酸化物または金属窒化物重合体と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物と (B) (イ) 加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物、または (ロ) 金属窒化物重合体との混合物を加水分解処理せずにまたは加水分解処理して塗布液を調製したのち、有機材からなる基板上に上記塗布液からなる塗膜を形成し、次いで加熱乾燥処理することを特

条約 19 条に基づく説明書

今回の補正は、本件発明が国際調査報告で引用された公知文献に記載された発明と相違することをより明確にするためのものであり、具体的には、請求項 1、2、6 および 7 における「有機高分子化合物と金属系化合物との化学結合物を含有する有機－無機複合材料」を『有機高分子化合物と金属系化合物とが化学的に結合した複合体を含む有機－無機複合材料』に訂正するものである。

図1

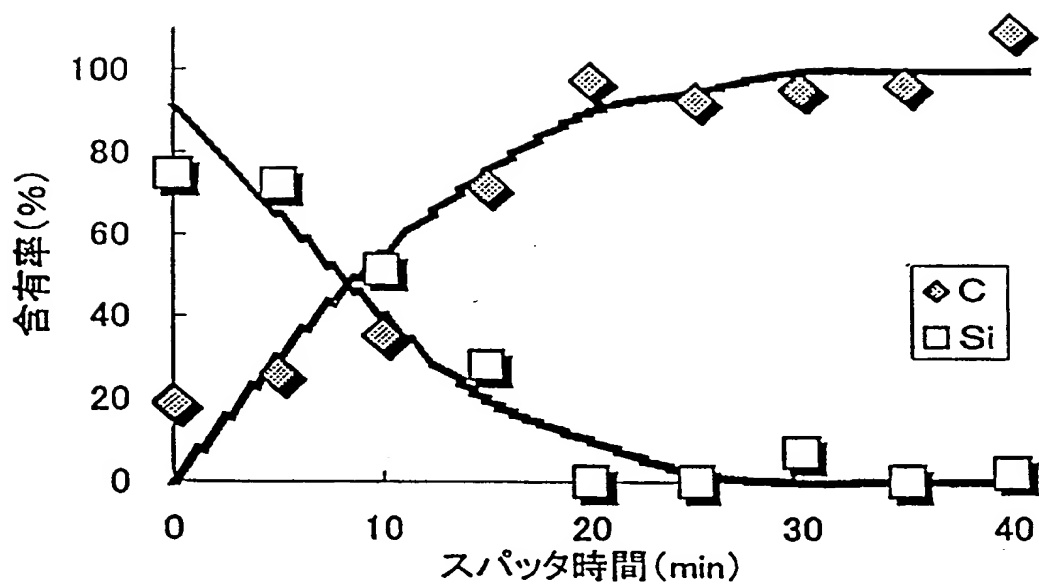
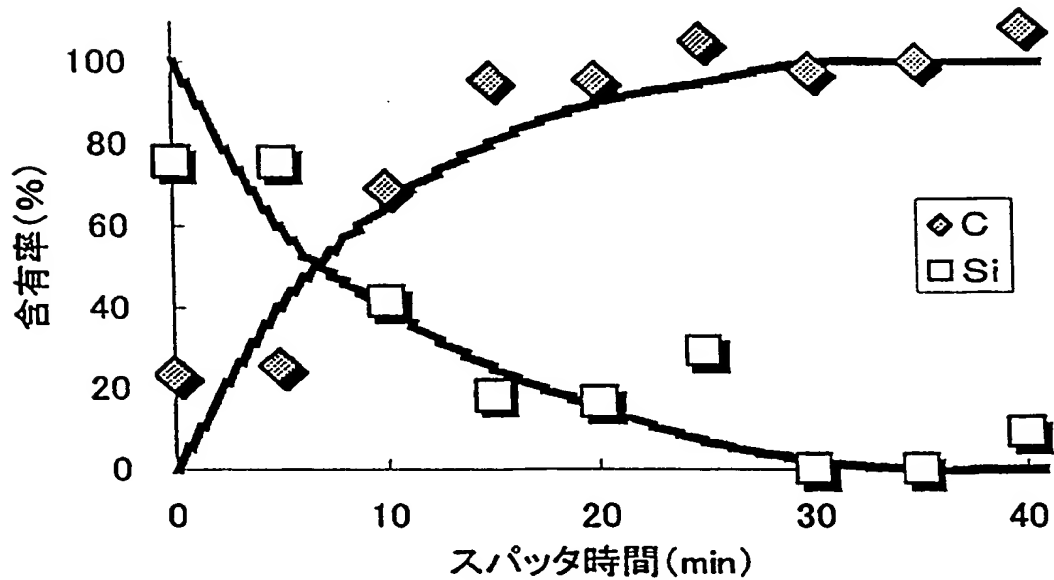


図2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図3

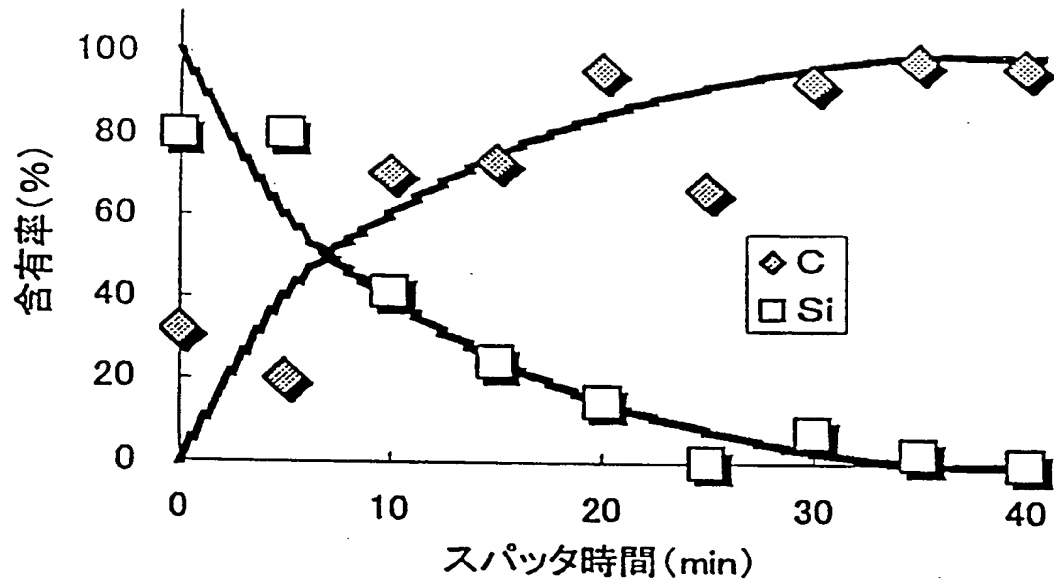
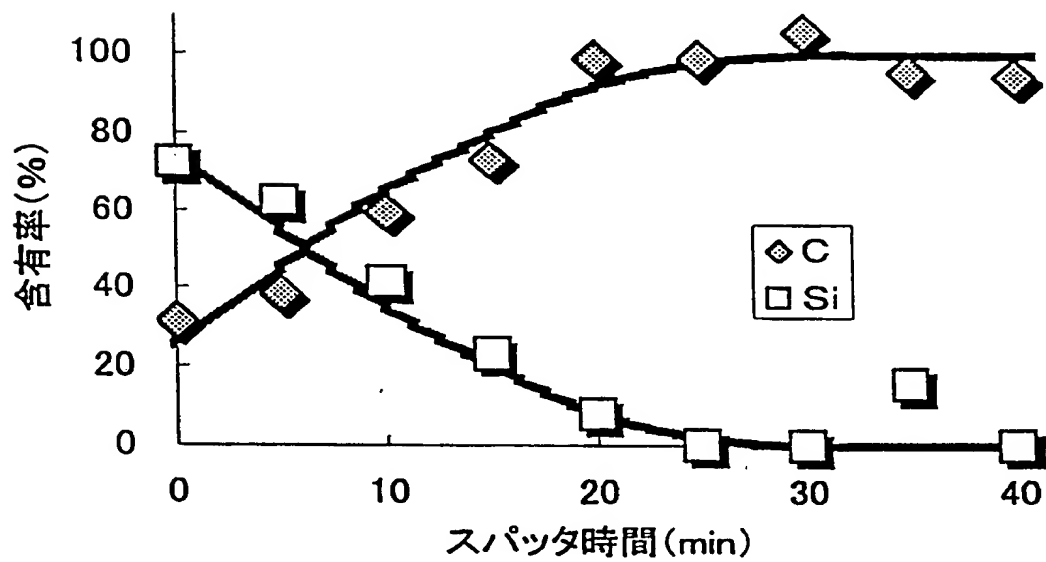


図4



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図5

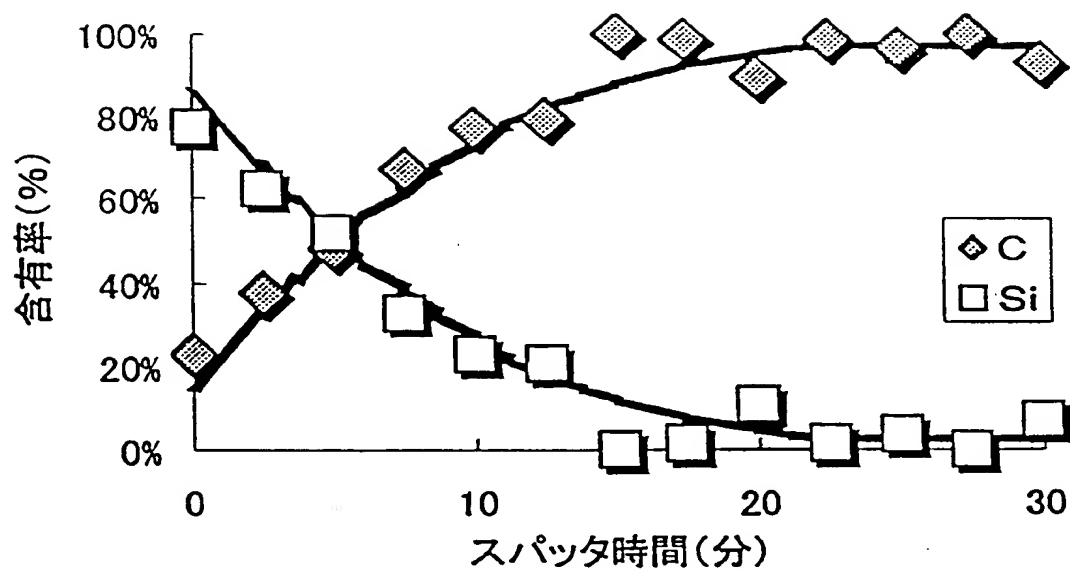
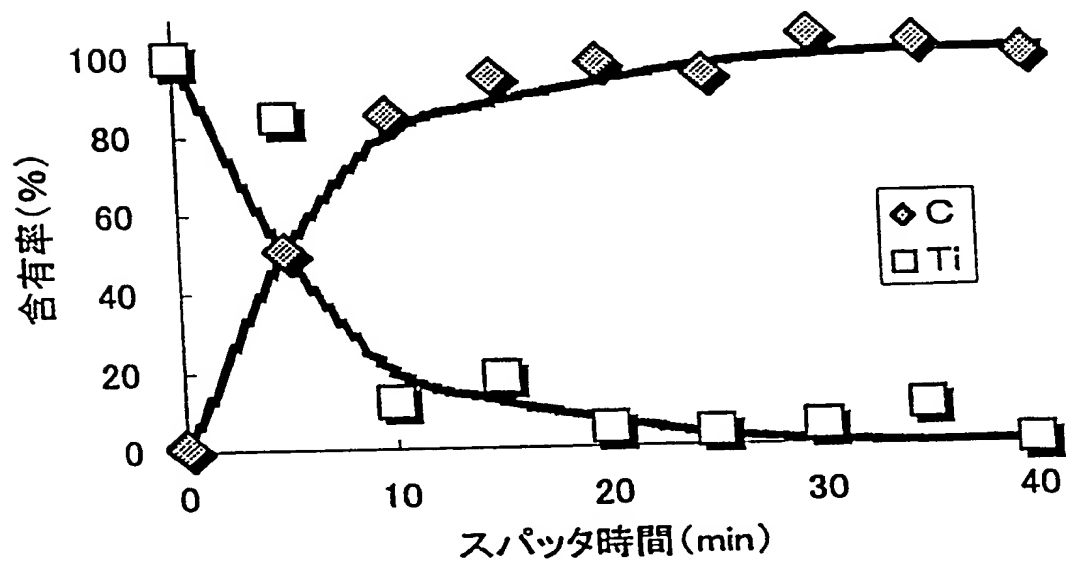


図6



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図7

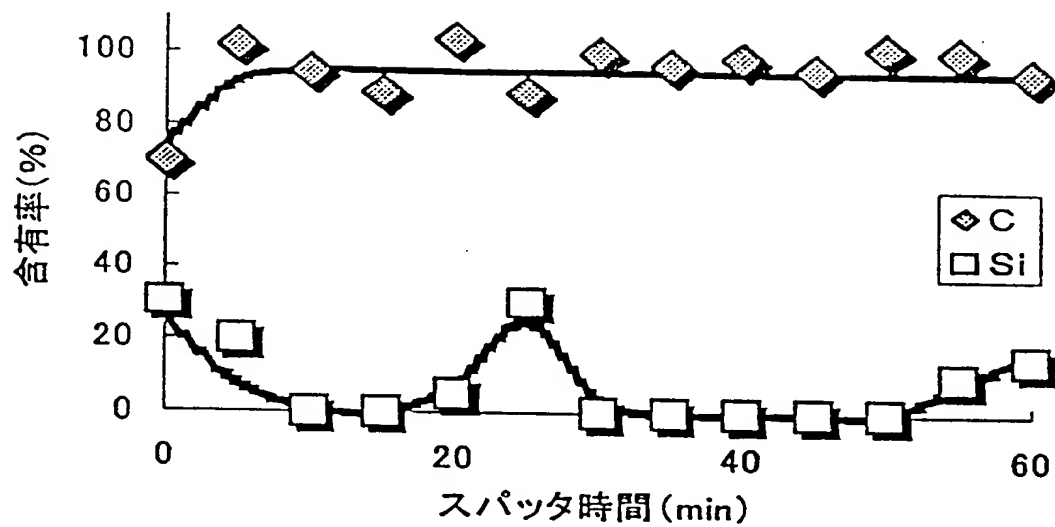
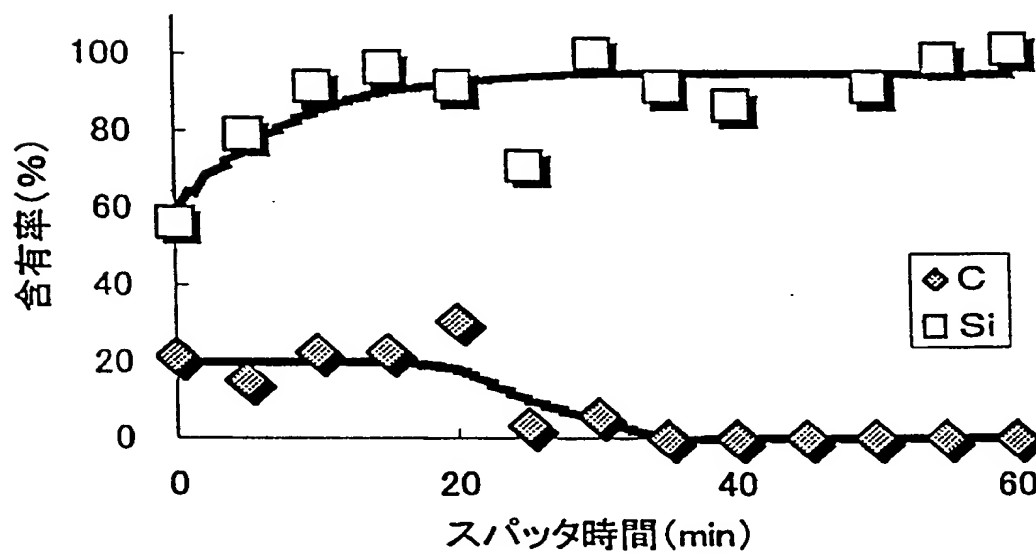


図8



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図9

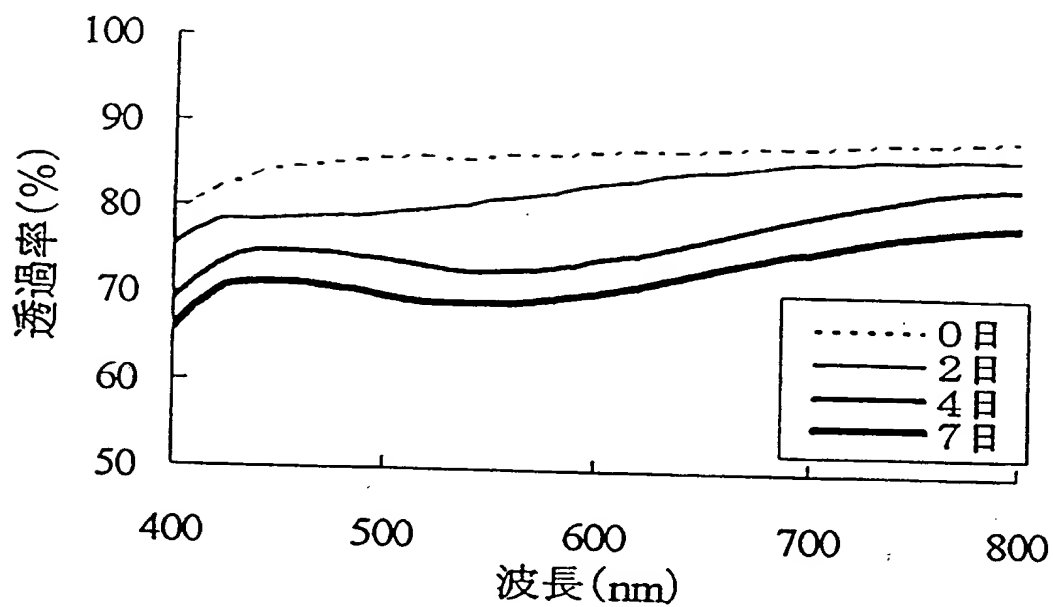
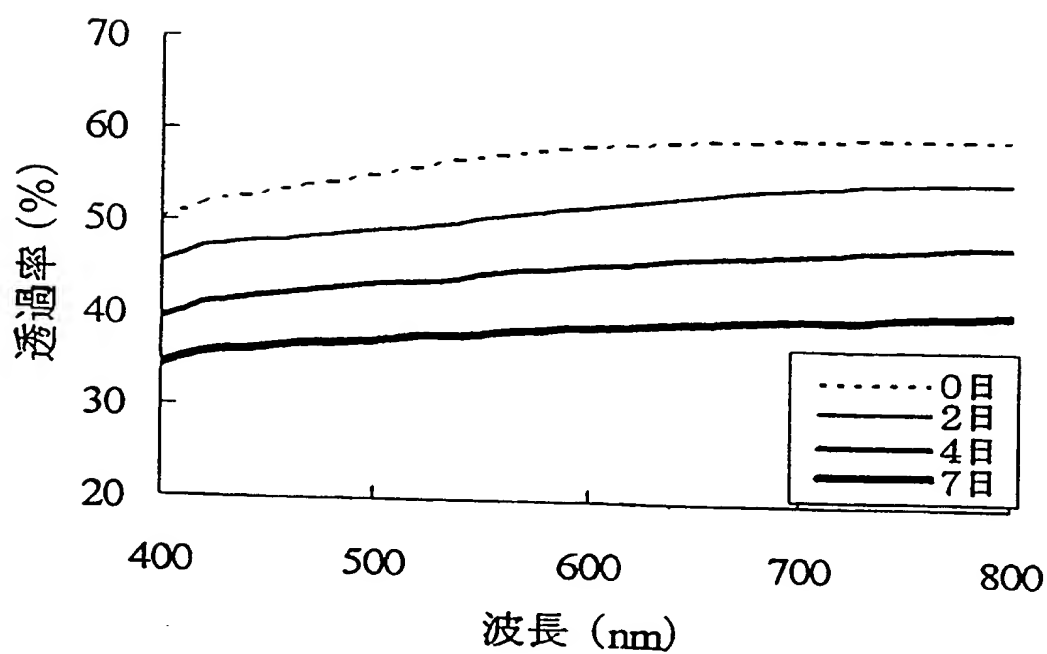


図10



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図11

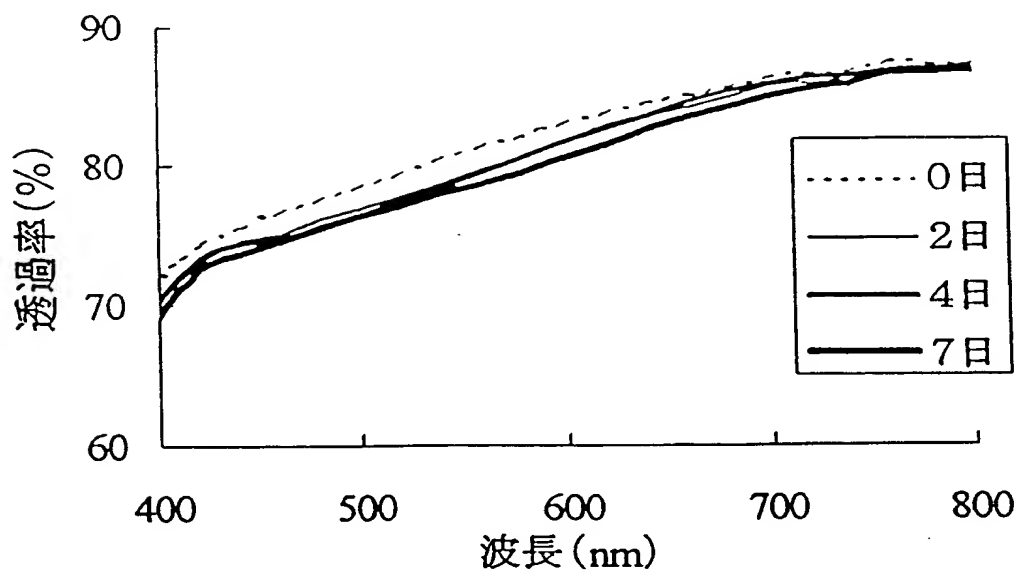
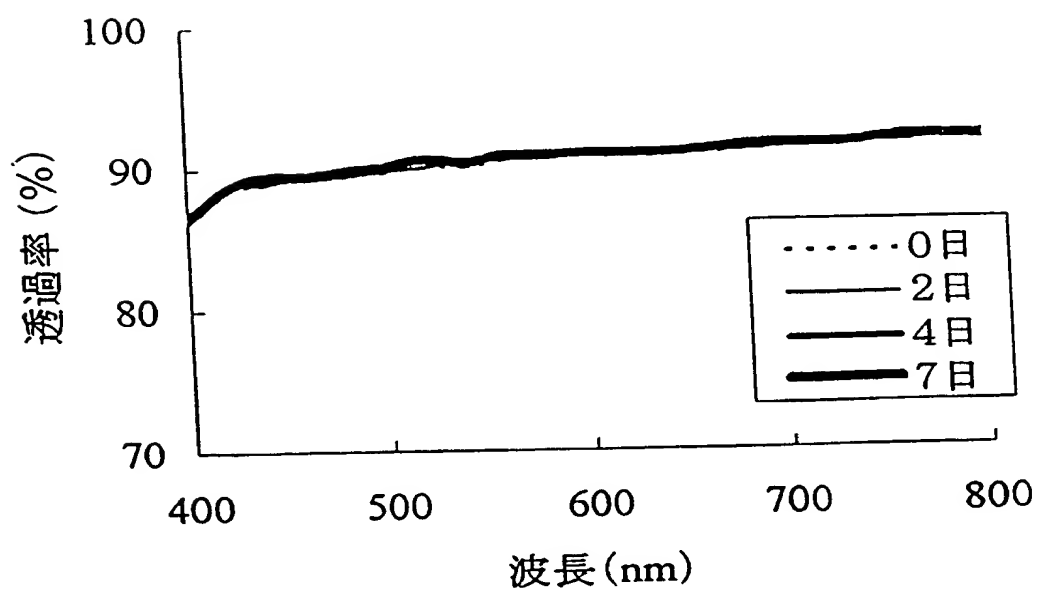


図12



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図13

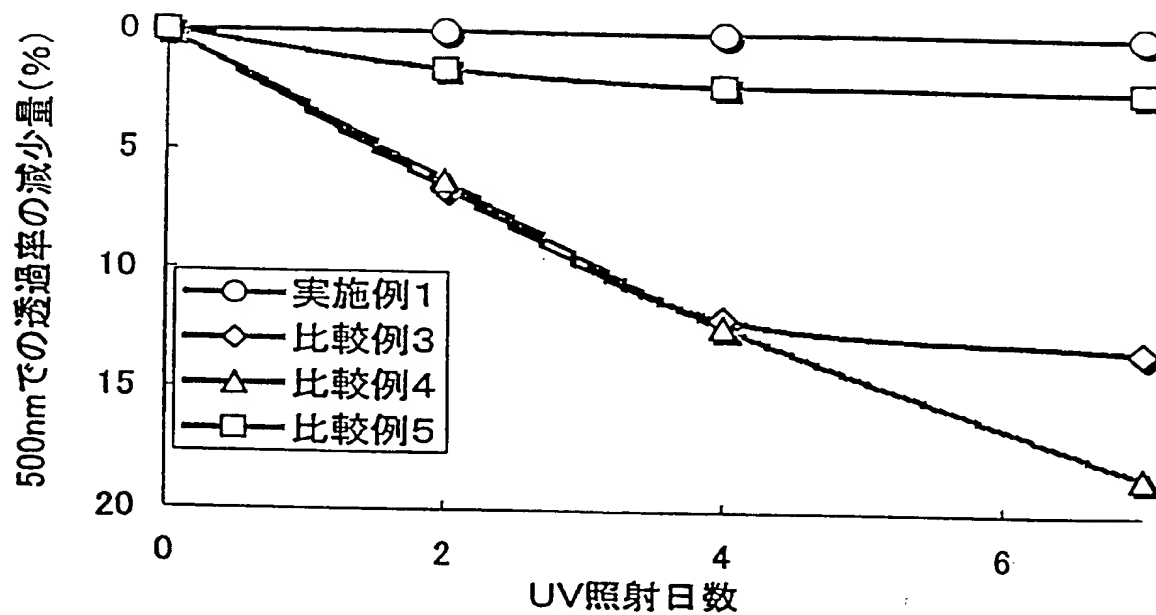
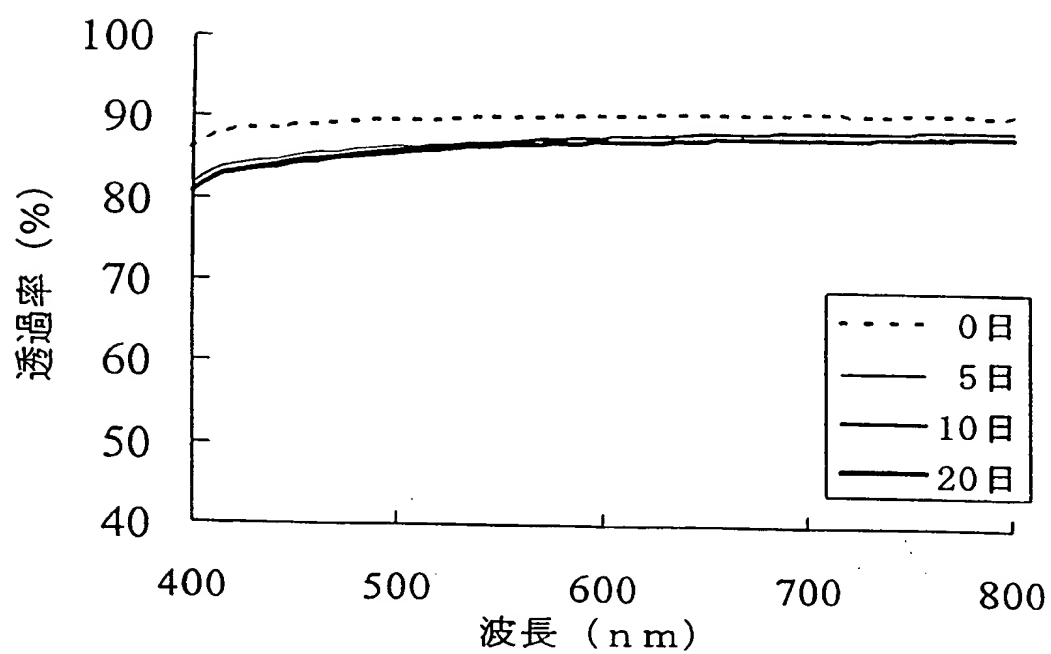


図14



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図15

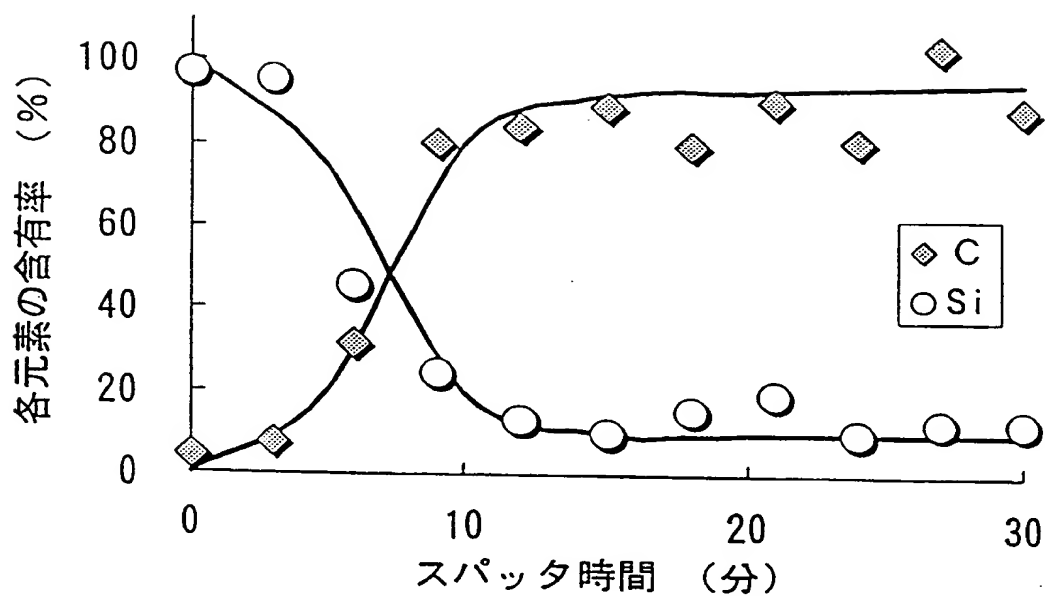
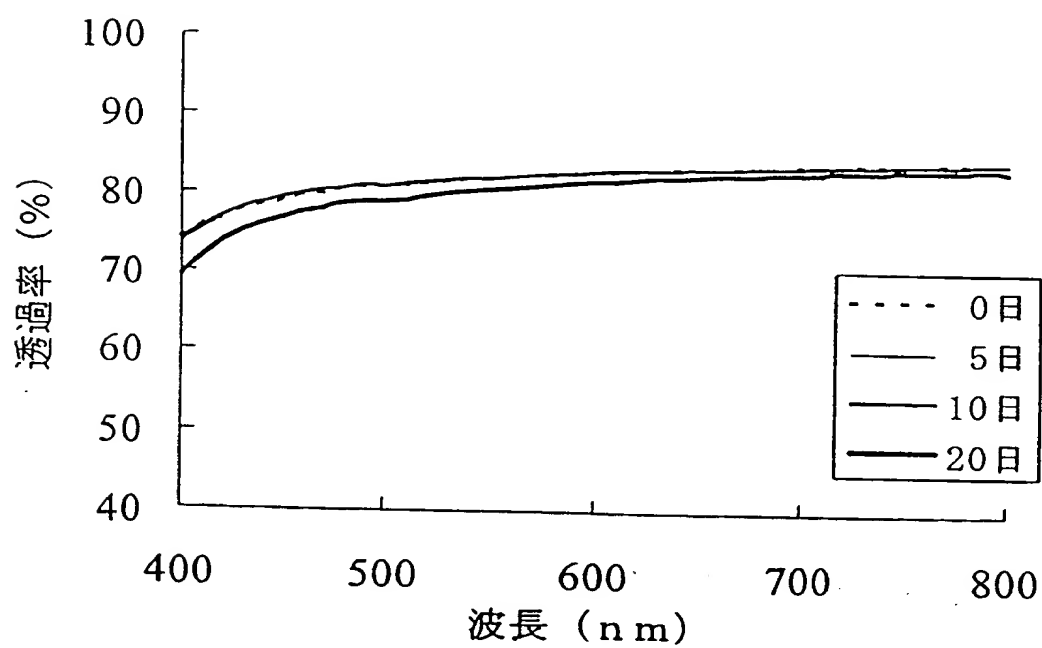


図16



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図17

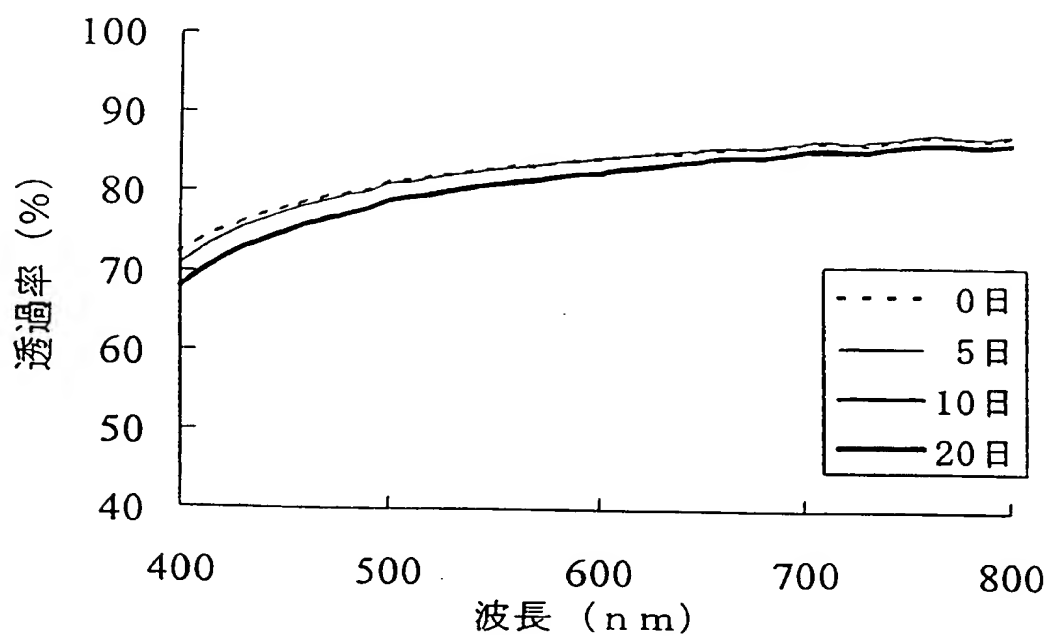
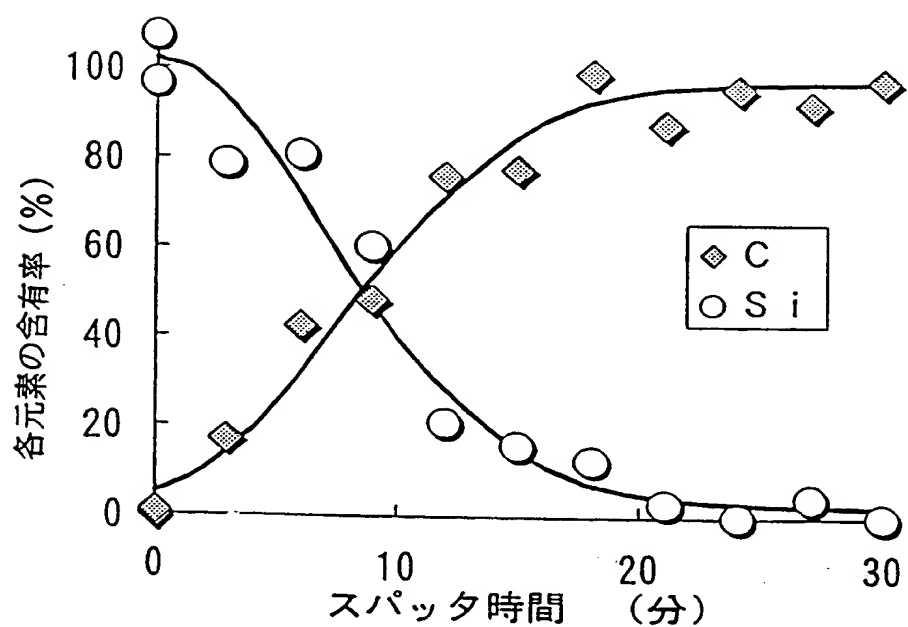


図18



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図19

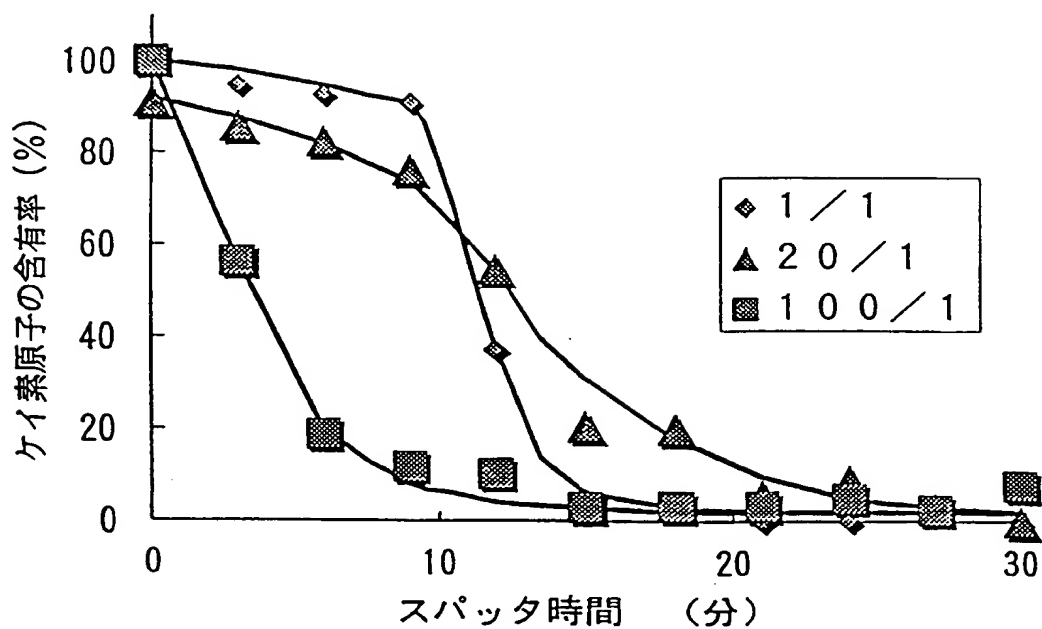
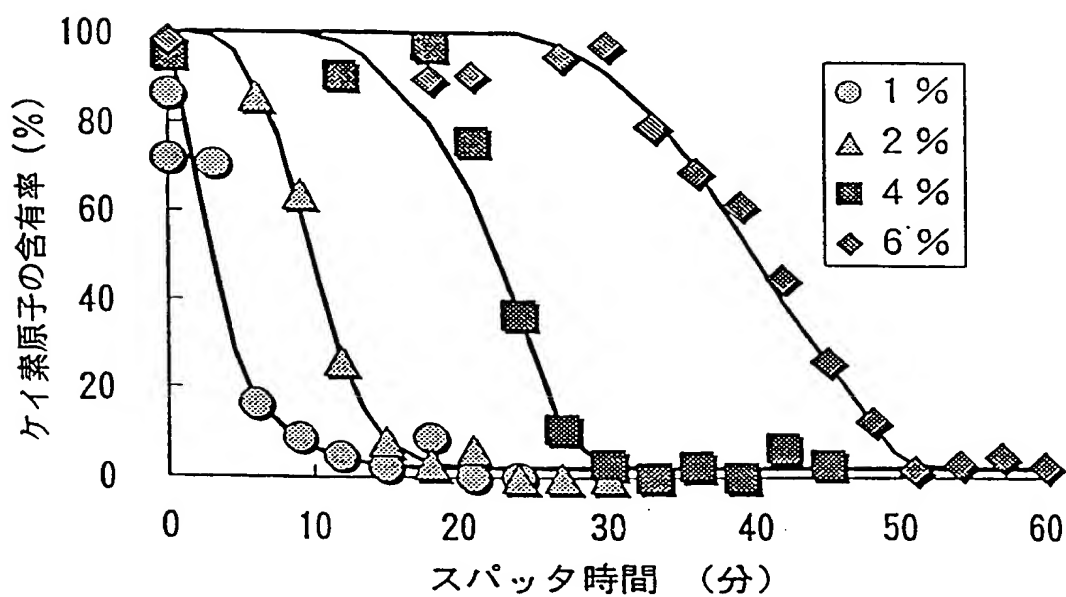


図20



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図21

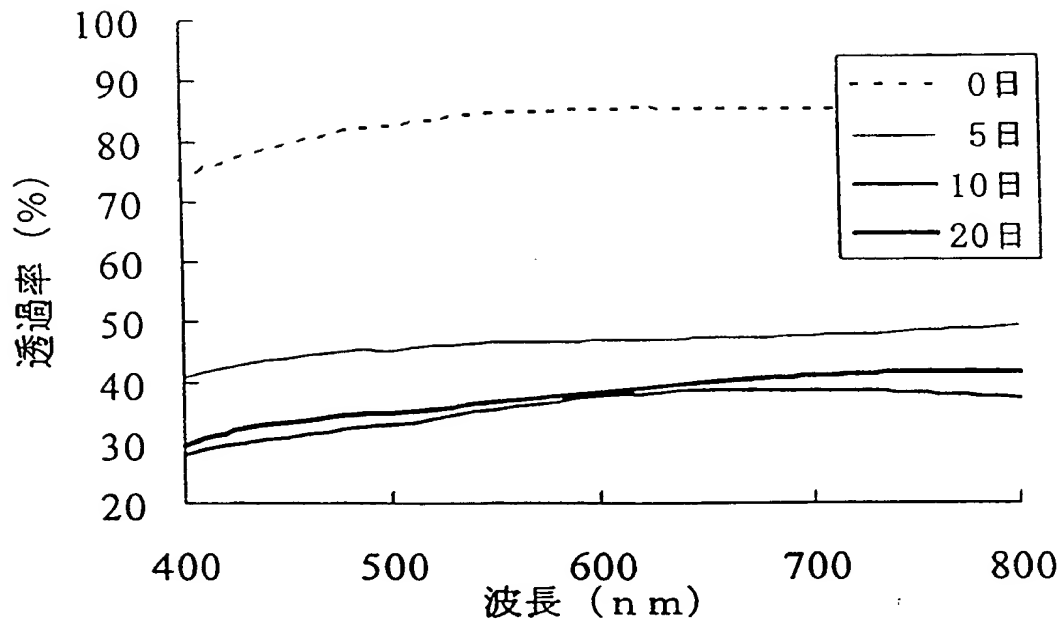
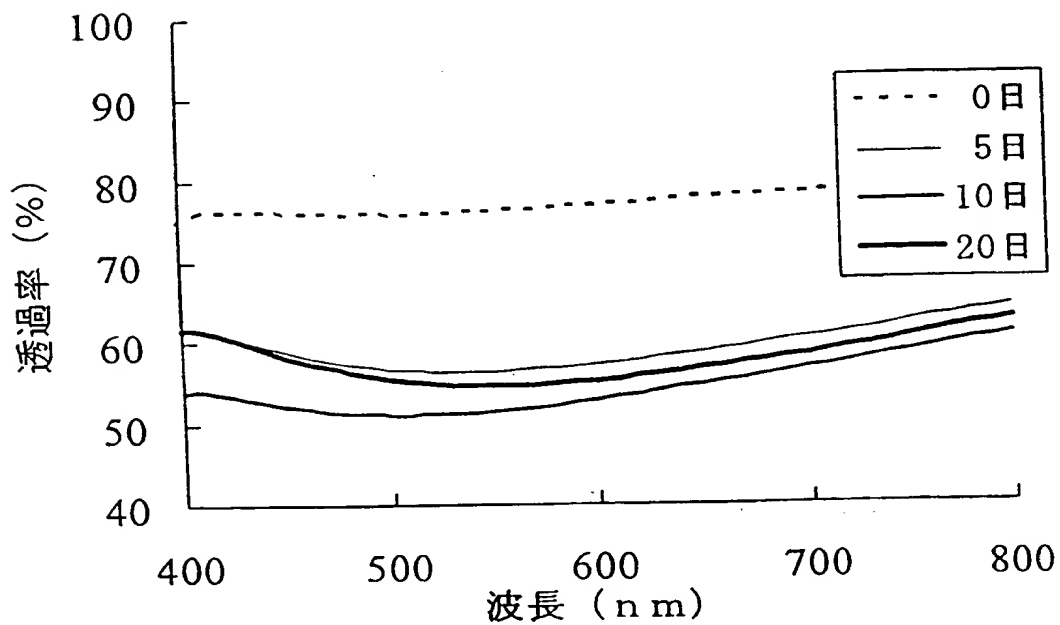


図22



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図23

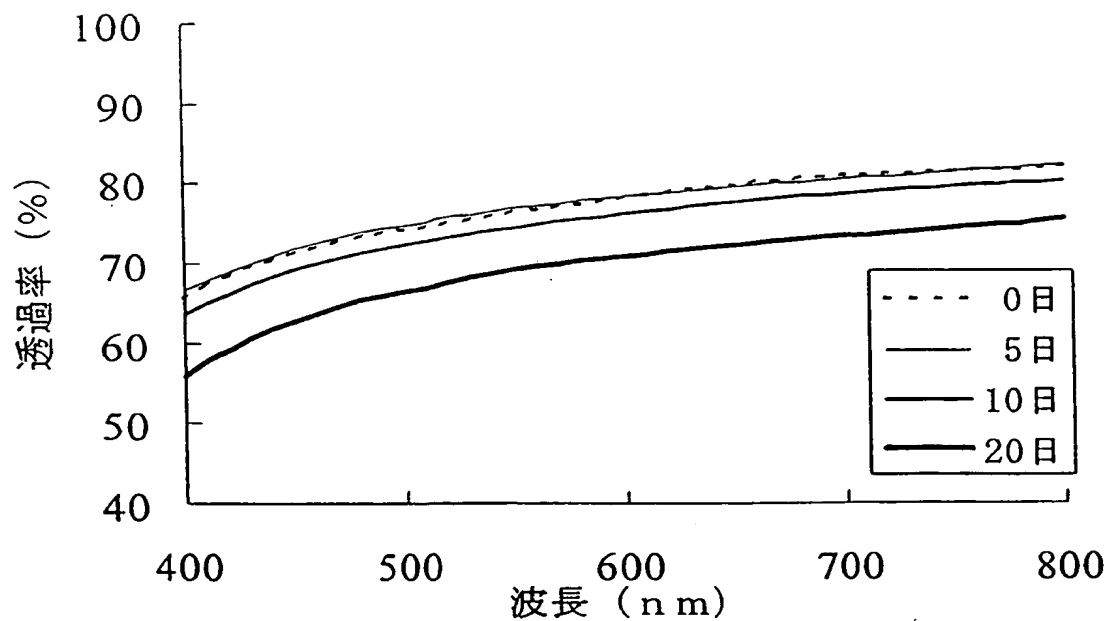
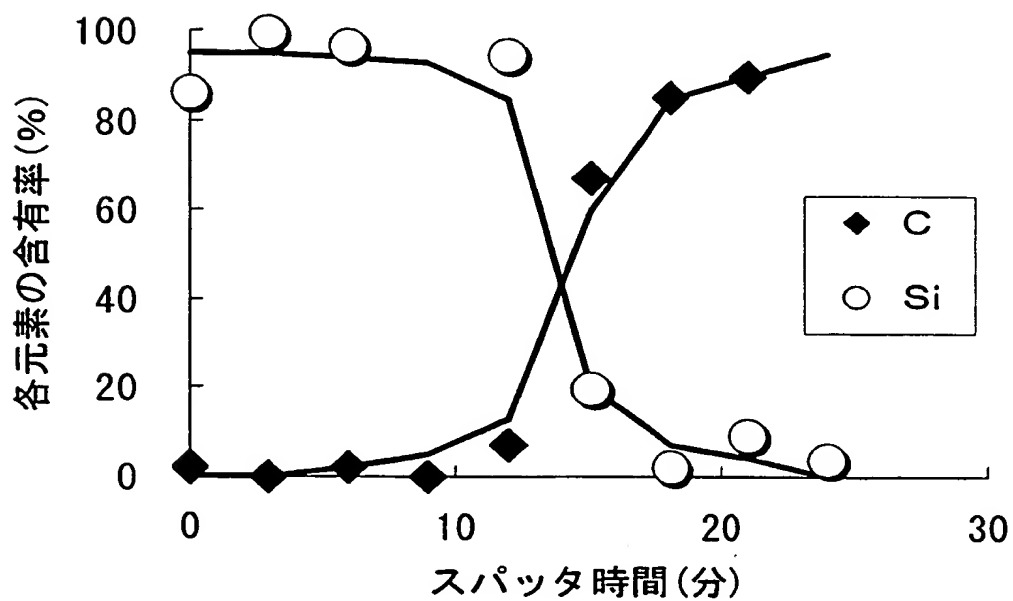


図24



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図25

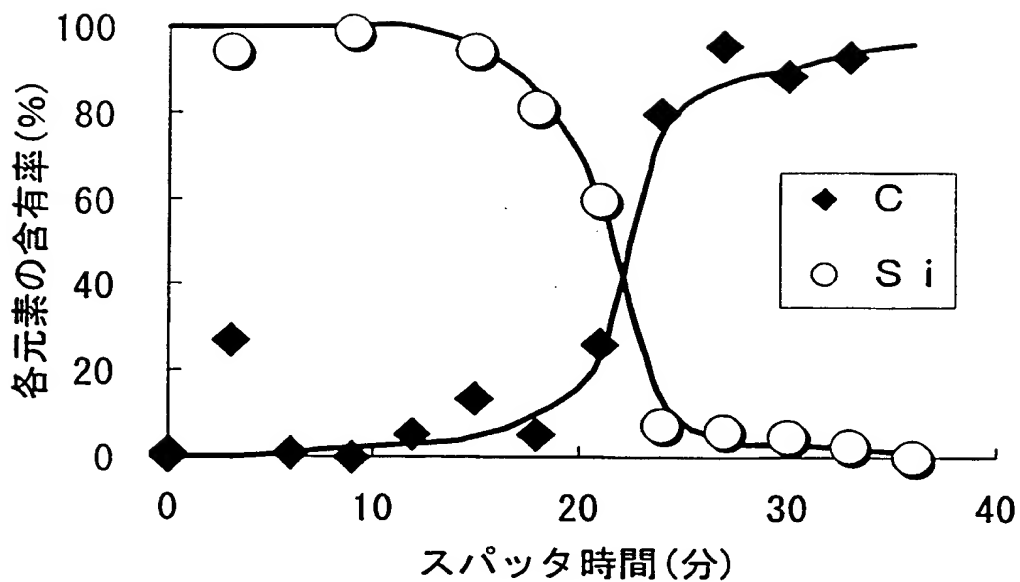
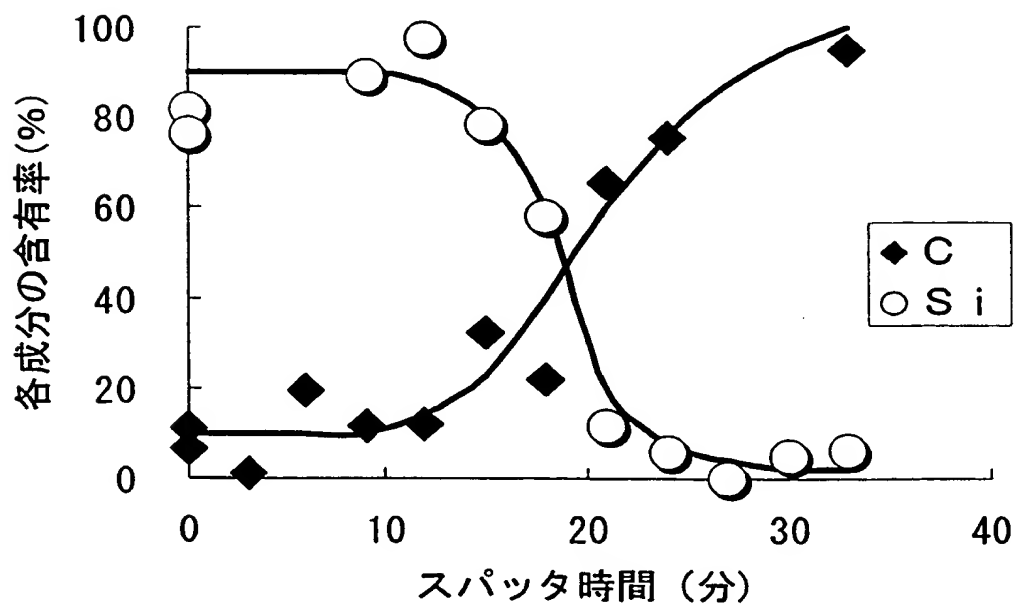


図26



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図27

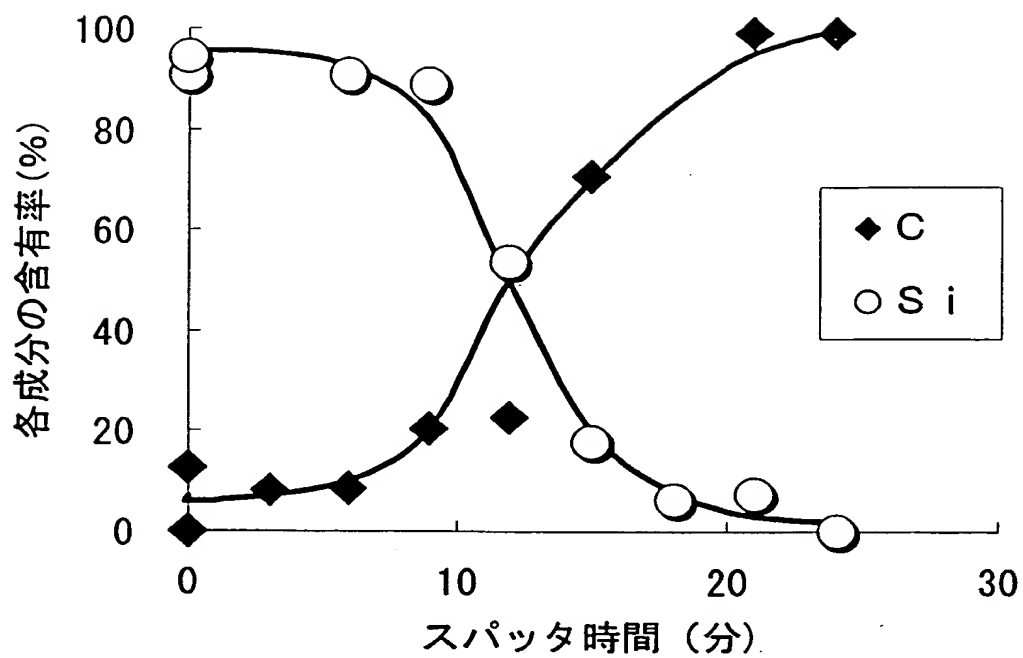
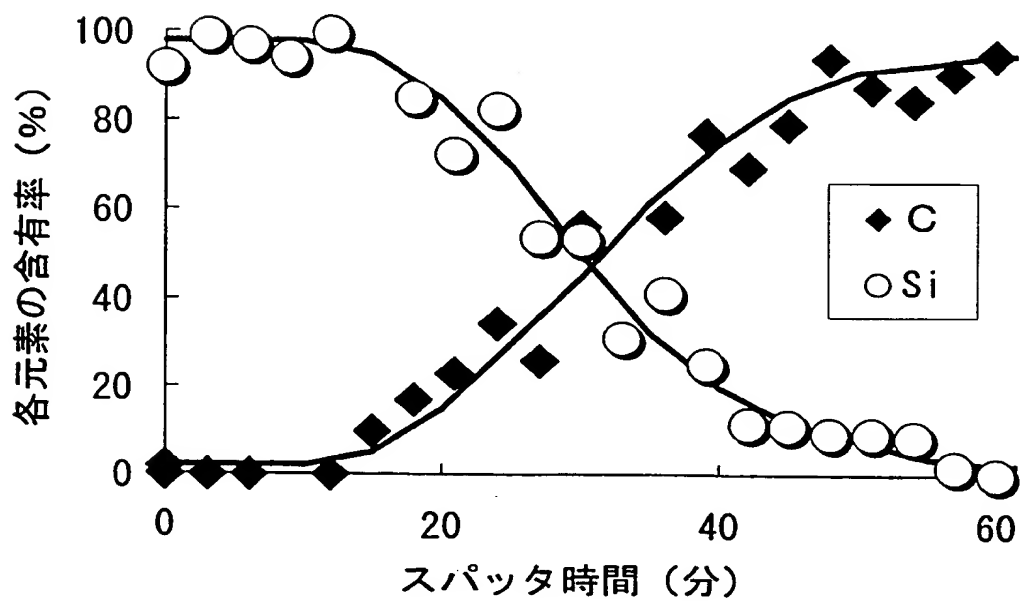


図28



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図29

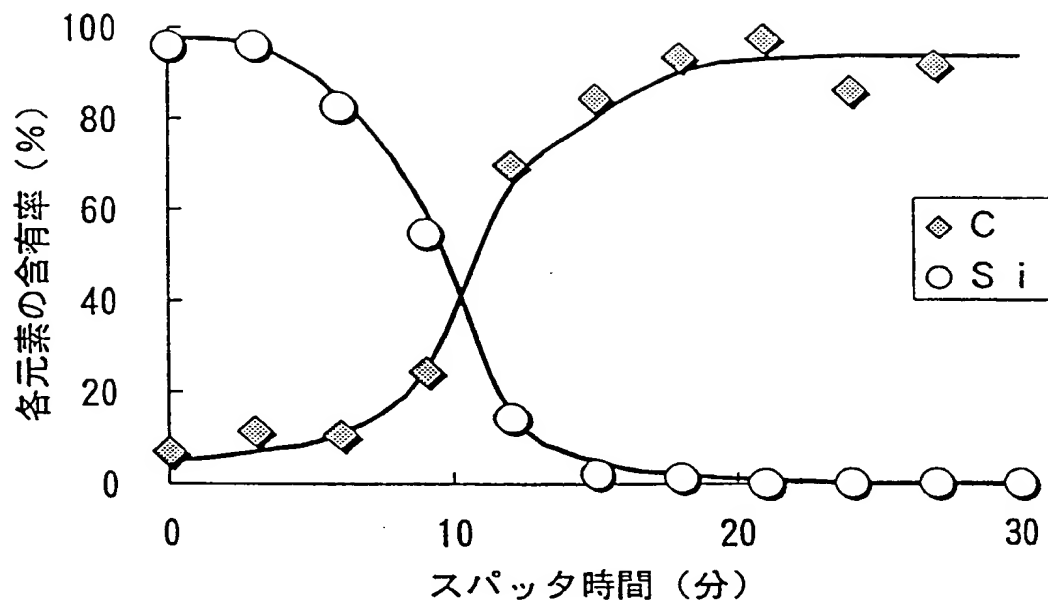
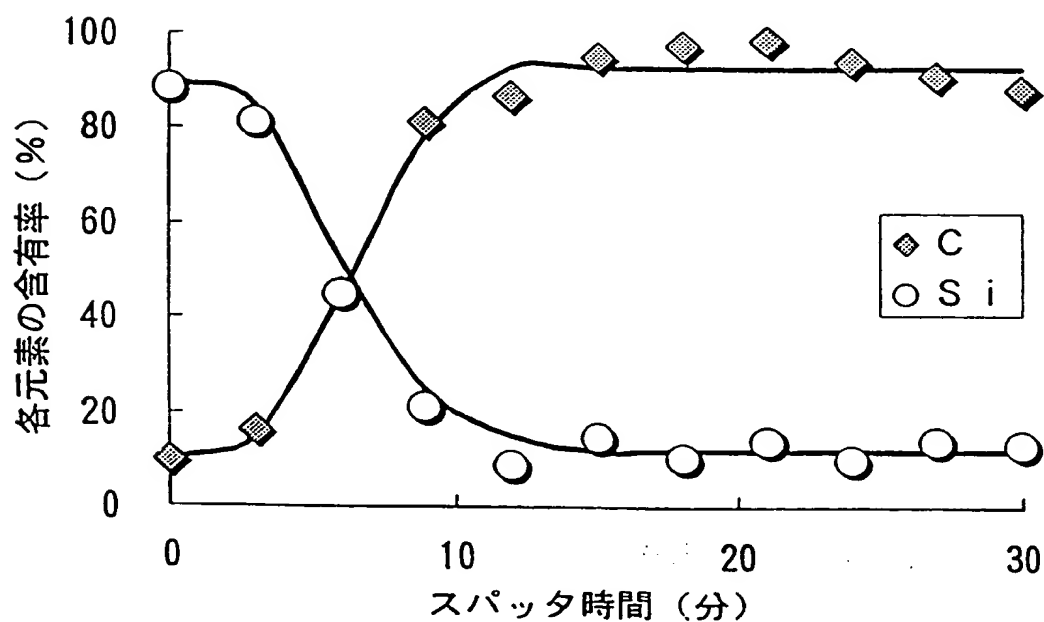


図30



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図31

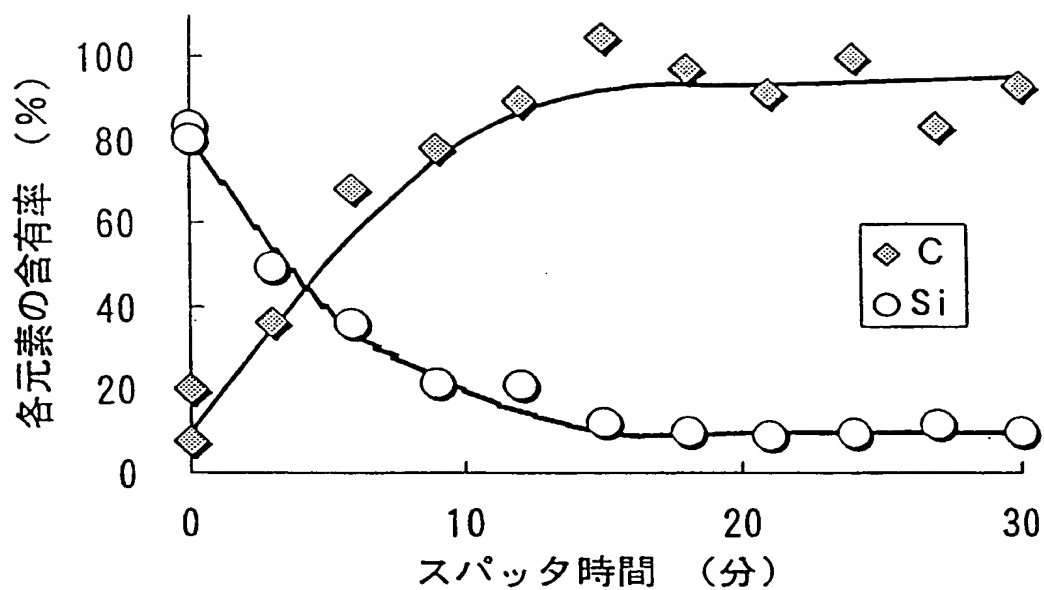
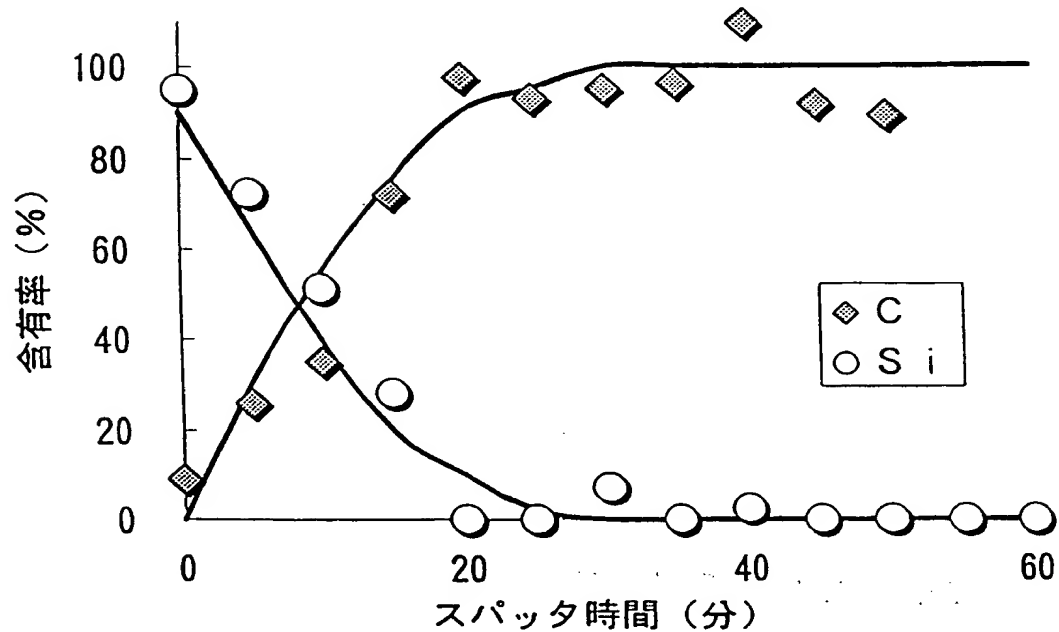
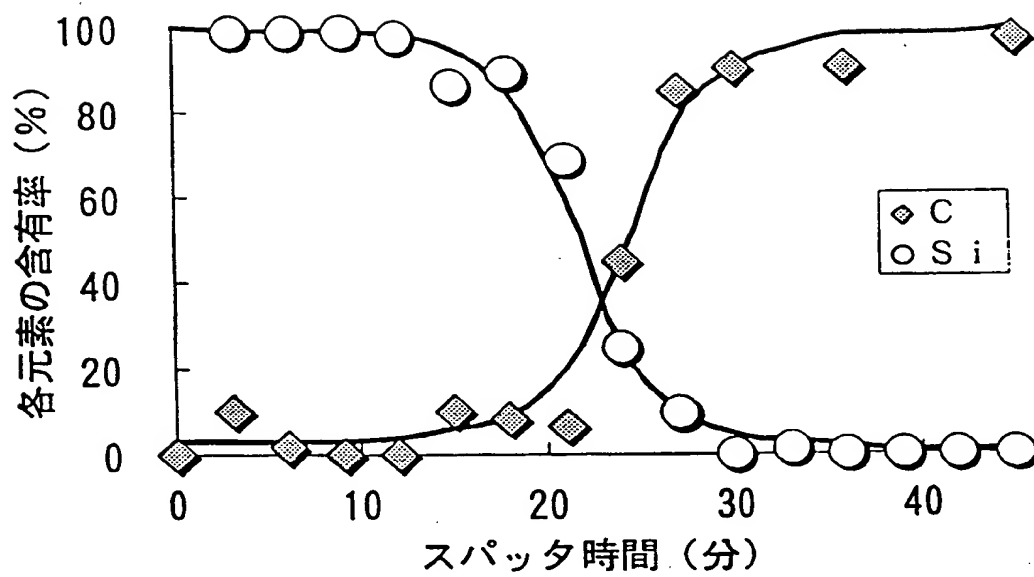


図32



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図33



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L101/00, C09D201/00, C08F8/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C09D5/00-201/10, C08F8/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 9118933, A (EASTMAN KODAK CO), 12 December, 1991 (12.12.91), Claims & JP, 05-500389, A Claims & US, 5096942, A & EP, 484501, A	1-37
X	JP, 9-87526, A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), 31 March, 1997 (31.03.97), Claims (Family: none)	1-37
X	JP, 7-17772, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 20 January, 1995 (20.01.95), Claims (Family: none)	1-37
X	JP, 9-278938, A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims (Family: none)	1-37
X	JP, 9-131828, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 20 May, 1997 (20.05.97), Claims (Family: none)	1-37

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 January, 2000 (06.01.00)Date of mailing of the international search report
18 January, 2000 (18.01.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05651

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-283425, A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), 29 October, 1996 (29.10.96), Claims (Family: none)	1-37

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05651

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L101/00, C09D201/00, C08F8/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L1/00-101/16, C09D5/00-201/10, C08F8/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 9118933, A (EASTMAN KODAK CO) 12. 12月. 1991 (12. 12. 91), 特許請求の範囲 & JP, 05-500389, A, 特許請求の範囲 & US, 5096942, A & EP, 484501, A	1-37
X	JP, 9-87526, A (大日本インキ化学工業株式会社) 3 1. 3月. 1997 (31. 03. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-37

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 01. 00

国際調査報告の発送日

18.01.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 7-17772, A (三菱レイヨン株式会社) 20. 1月. 1995 (20. 01. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-37
X	J P, 9-278938, A (大日本インキ化学工業株式会社) 2 8. 10月. 1997 (28. 10. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-37
X	J P, 9-131828, A (鐘淵化学工業株式会社) 20. 5 月. 1997 (20. 05. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-37
X	J P, 8-283425, A (大日本インキ化学工業株式会社) 2 9. 10月. 1996 (29. 10. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-37

Explanation of Amendment under Article 19(1) of the PCT

The amendment is made to clarify that the present invention is different from those described in the known references cited in the International Search Report. More concretely, the amendment is made to replace "a/the chemical bond product from an/the organic polymer compound and a/the metallic compound" in claims 1, 2, 6 and 7 by "a/the composite in which an/the organic polymer compound and a/the metallic compound are chemically bonded to each other".

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(Translation)
AMENDMENT

Commissioner, the Patent Office

1. Identification of International Patent Application
PCT/JP99/05651

2. Applicants

Company name UBE NITTO KASEI CO., LTD.

Company address: 1-7, Higashi-Nihonbashi 1-chome,
Chou-ku, Tokyo 103-0004 Japan

Nationality Japan

Address Japan

Name: WATANABE Toshiya

Address 15-7, Kugenuma-Kaigan 6-chome,
Fujisawa-shi, Kanagawa-ken 251-0037
Japan 〒103-0004

Nationality Japan

Address Japan

Name HASHIMOTO Kazuhito

Address No. D-213, New City Hongo-dai, 2073-2,
Iijima-cho, Sakae-ku, Yokohama-shi,
Kanagawa-ken 233-0842 Japan

Nationality Japan

Address Japan

Name FUJISHIMA Akira

Address 710-5, Nakamaruko, Nakahara-ku,
Kawasaki-shi, Kanagawa-ken 211-0012
Japan

Nationality Japan

Address Japan

3. Attorney

Name: (8085) NAKAMURA Shizuo, Patent Attorney

Address 3rd Fl., ST Bldg., 24-10, Taito 2-chome,
Taito-ku, Tokyo 110-0016 Japan

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4. Date of Order of Amendment 26.10.99 (Mailing date)
5. Object of Amendment Drawings
6. Content of Amendment To replace Figs. 1 to 33 having
titles that are unnecessary
descriptions with new Figs. 1 to 33
without the descriptions of the
titles
7. List of attached documents Pages 1 to 17 as substitutes
for the drawings

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 1

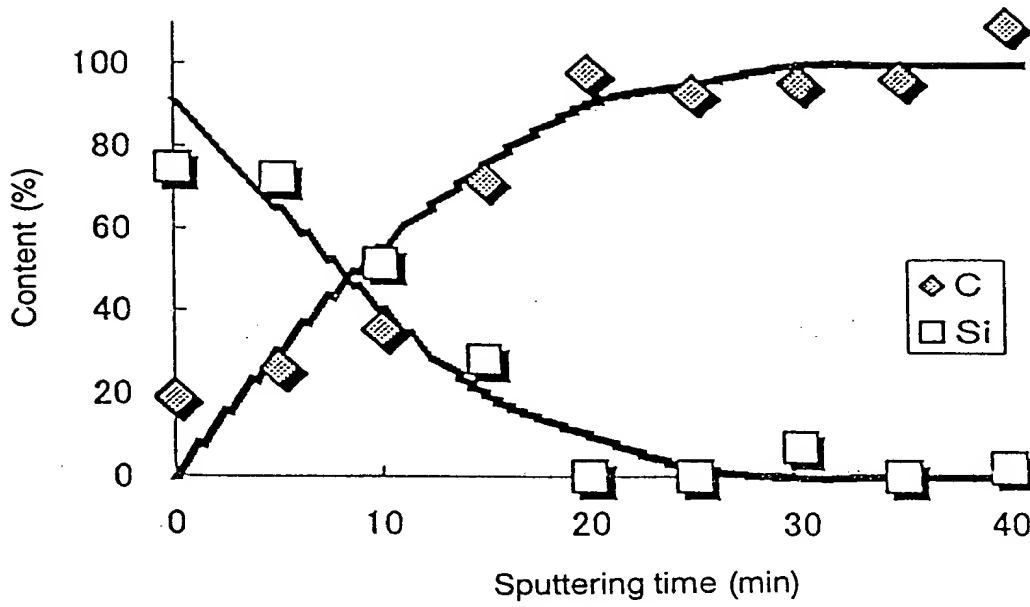
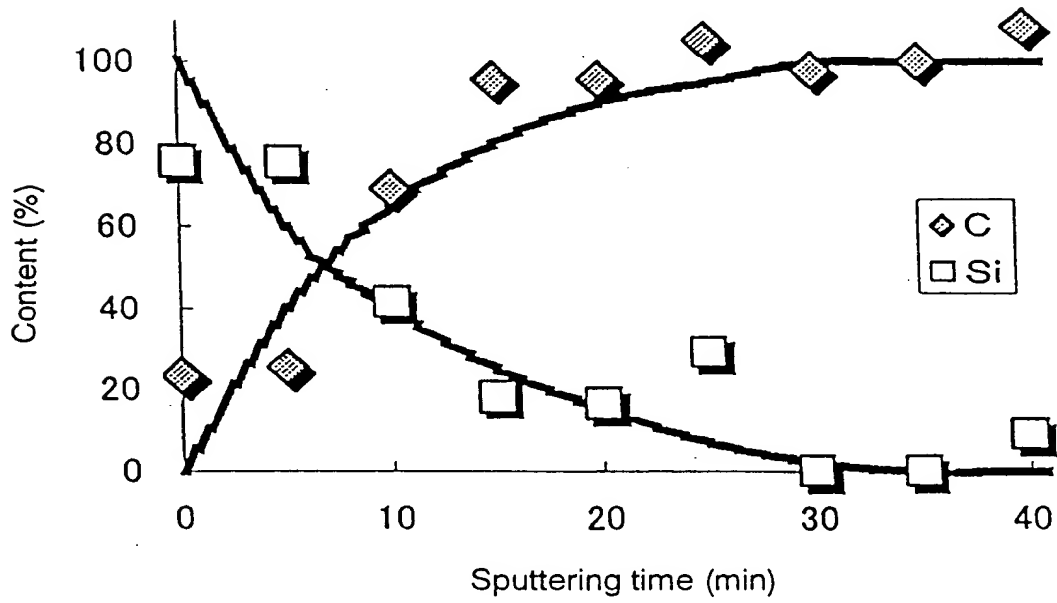


Fig. 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 3

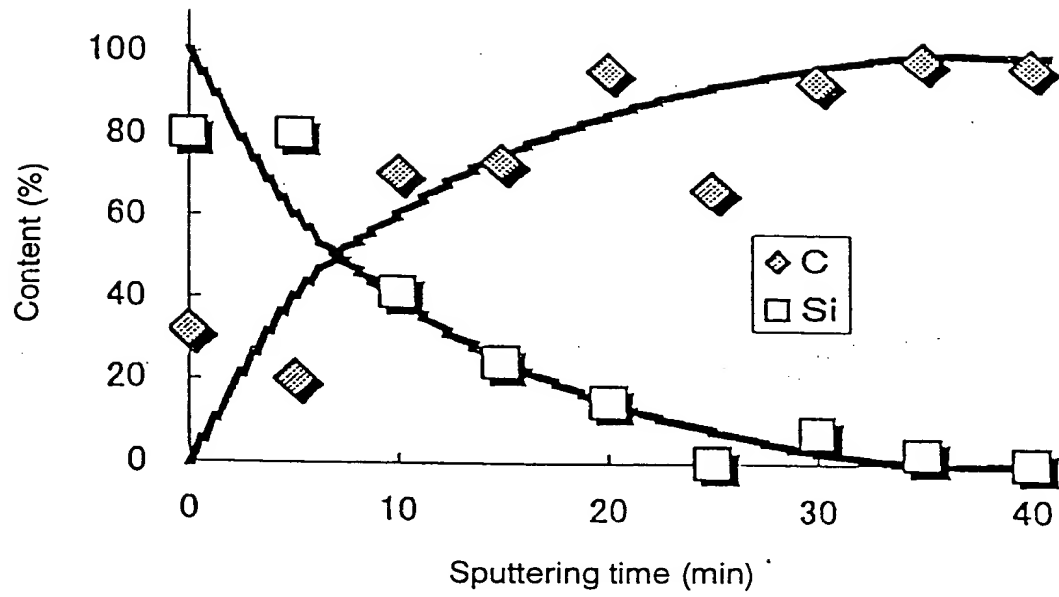
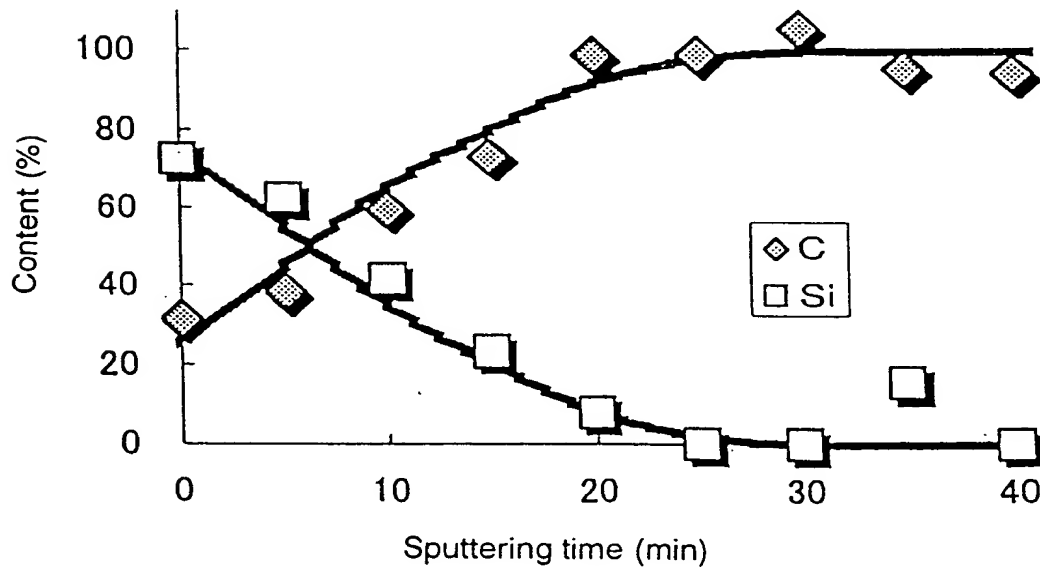


Fig. 4



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 5

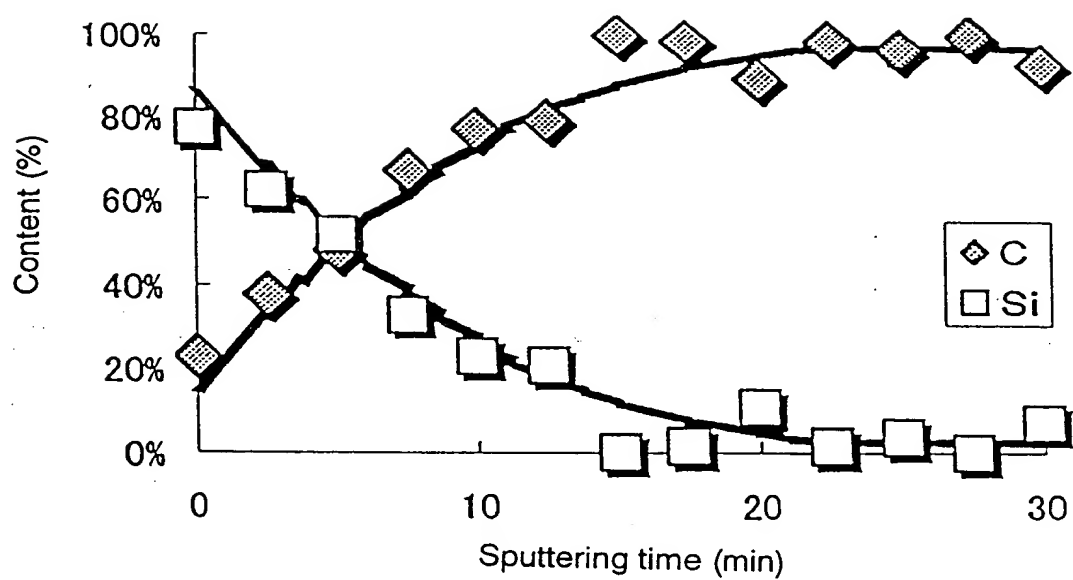
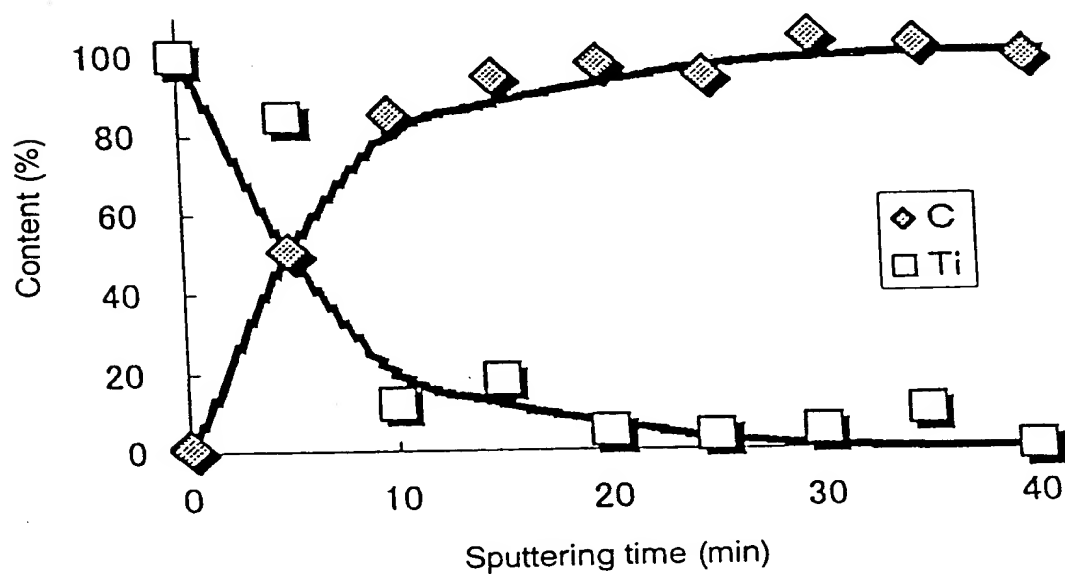


Fig. 6



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 7

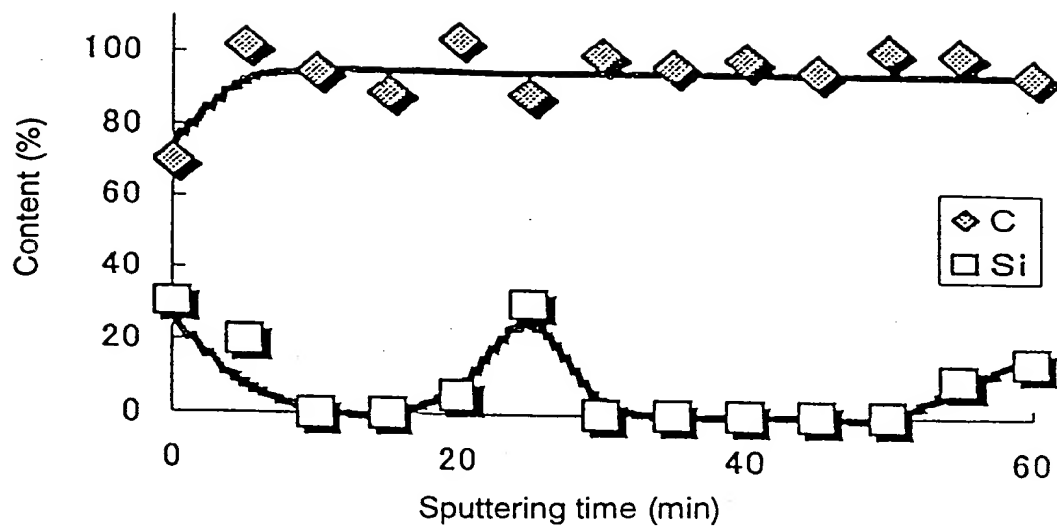
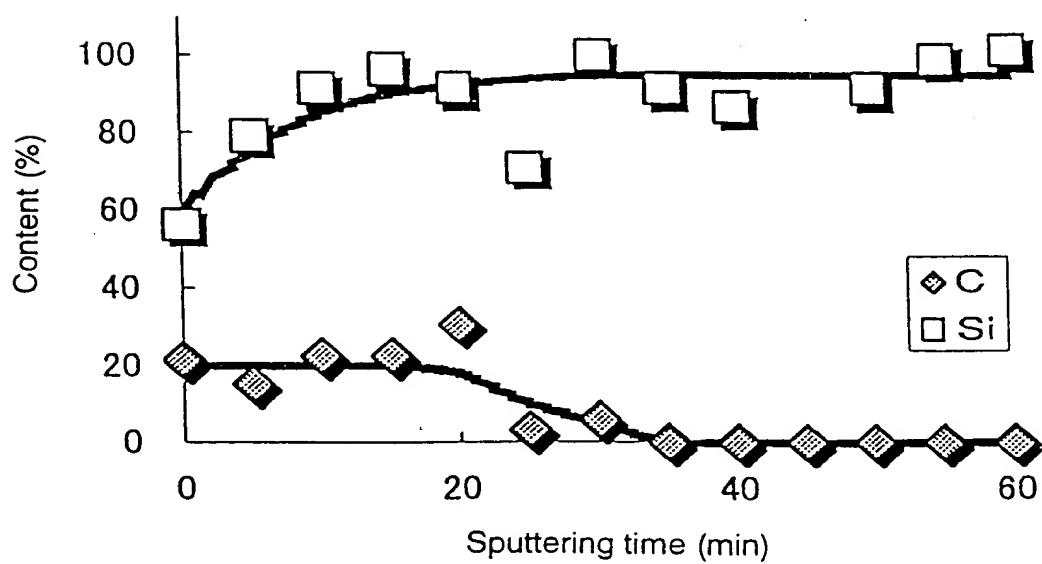


Fig. 8



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 9

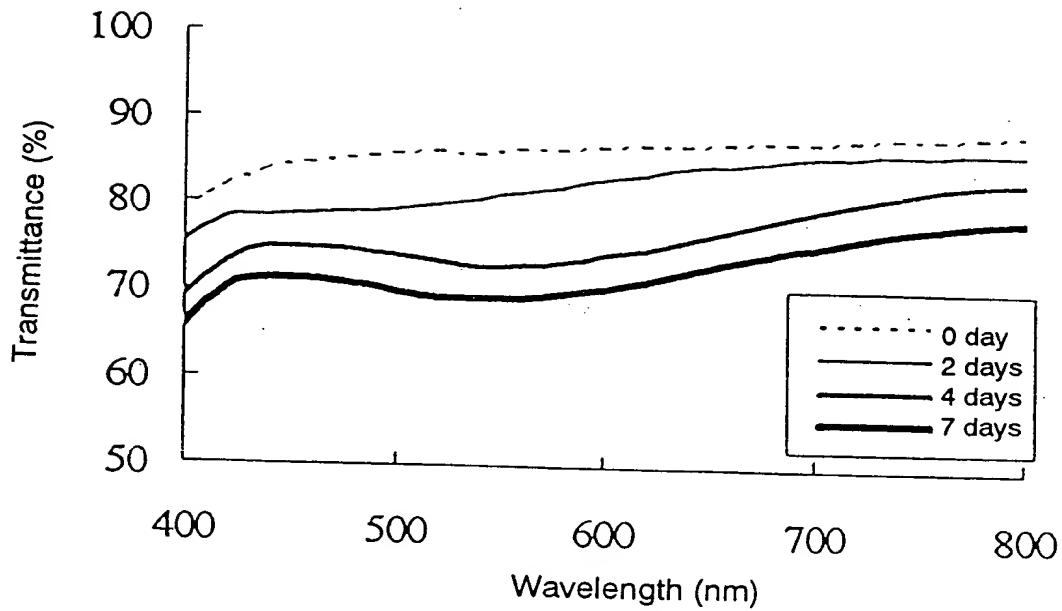
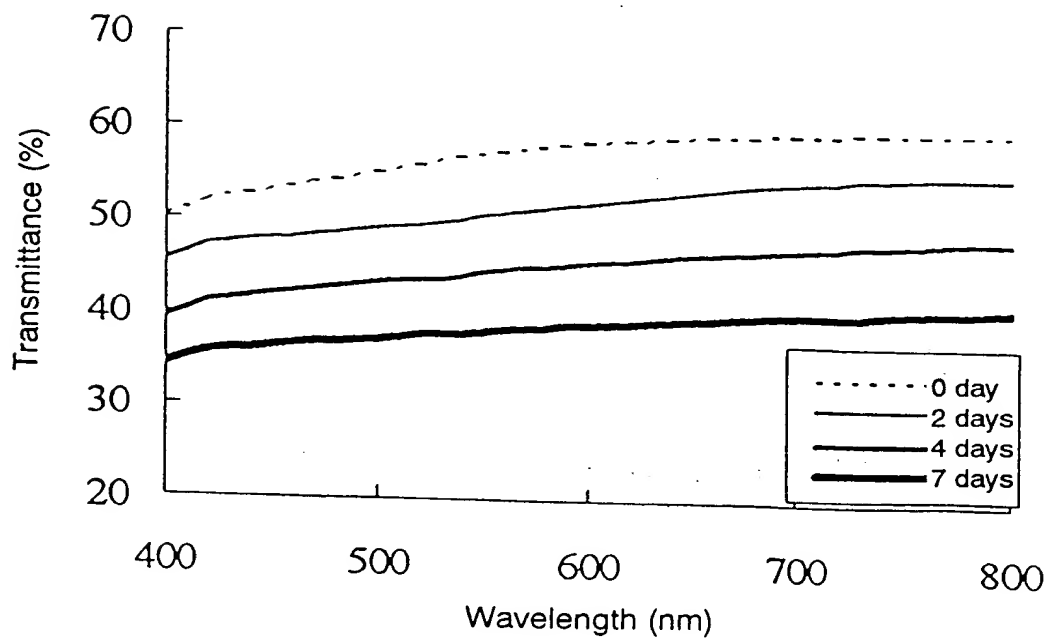


Fig. 10



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 11

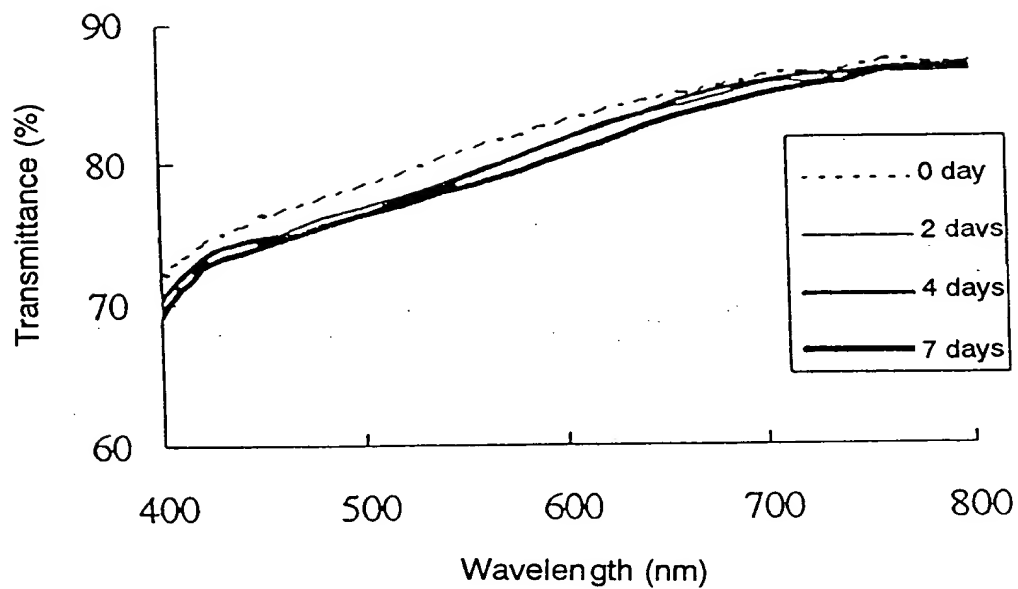
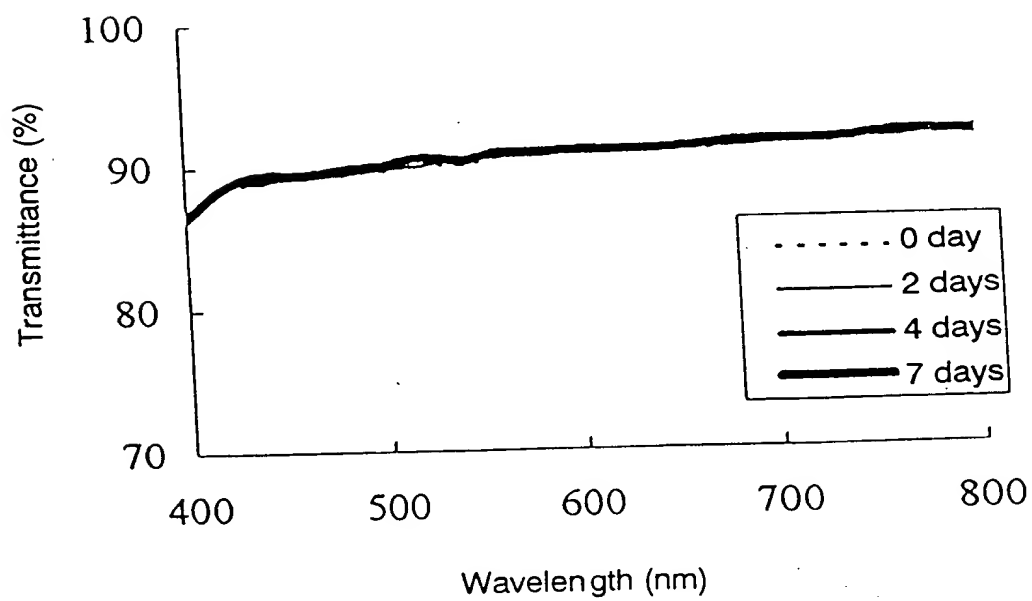


Fig. 12



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 13

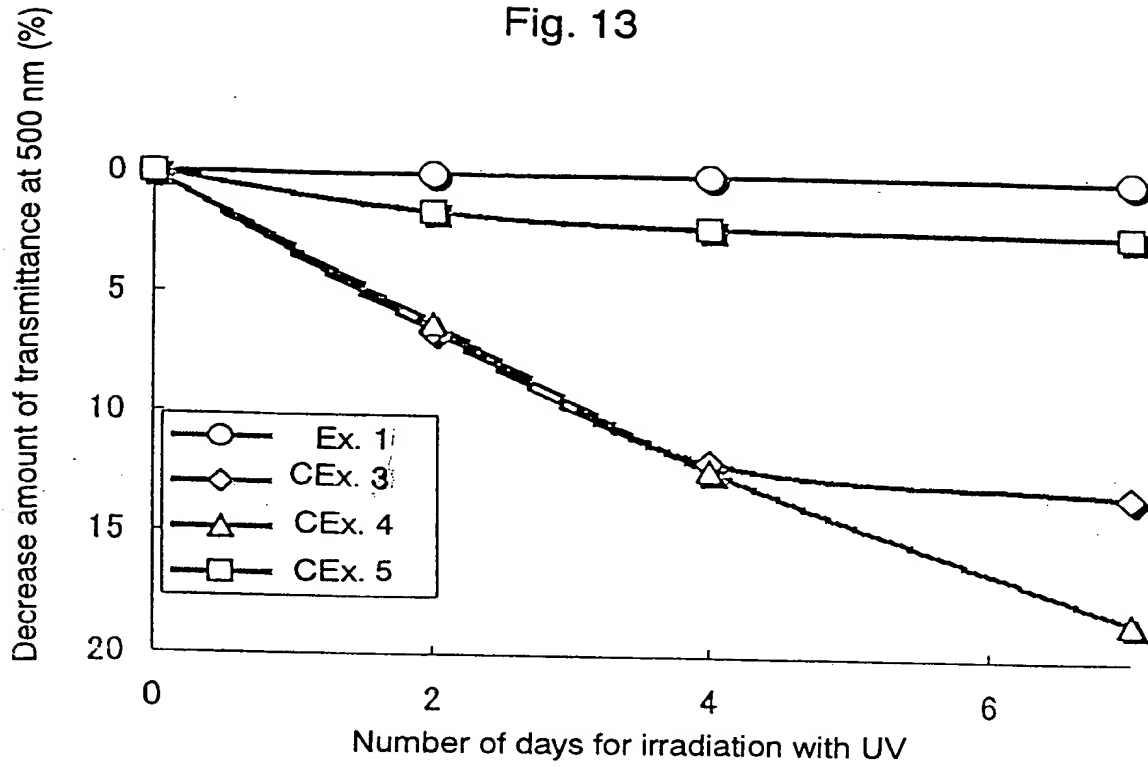
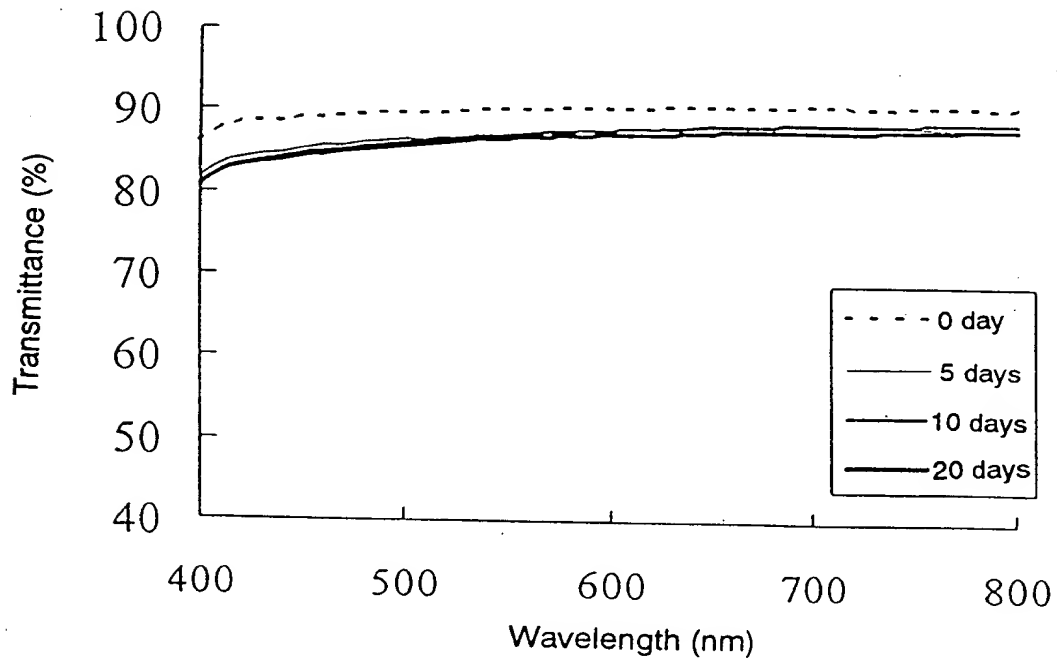


Fig. 14



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 15

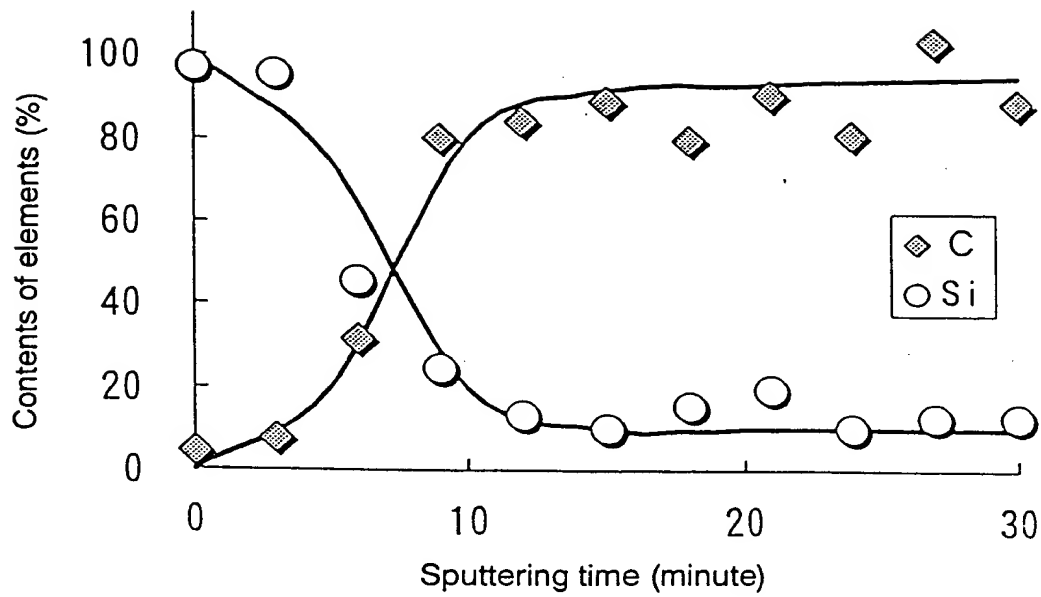
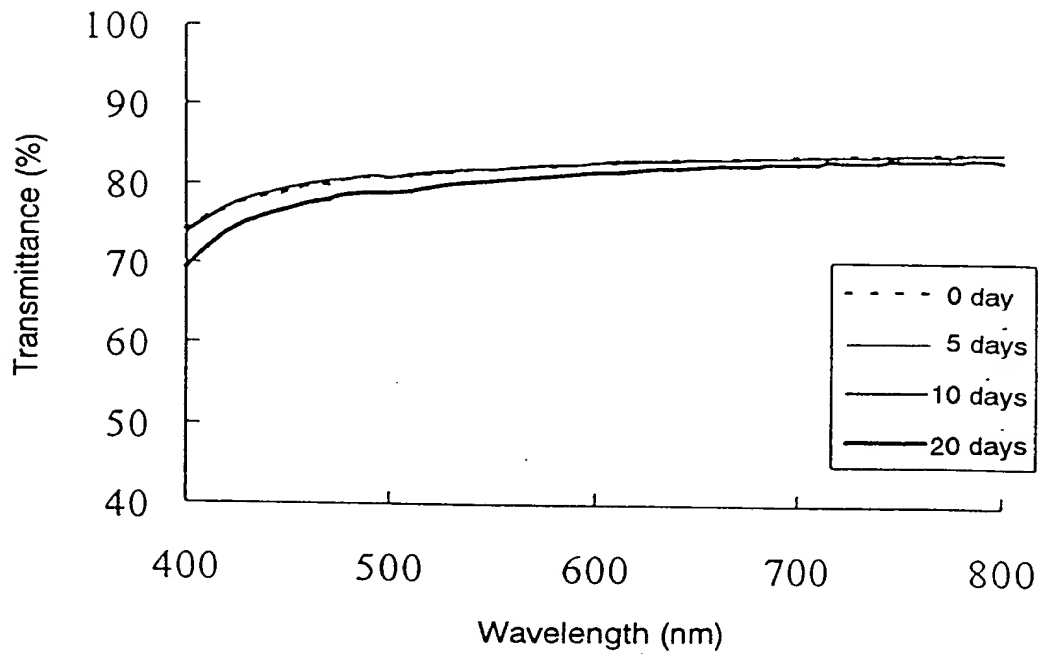


Fig. 16



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 17

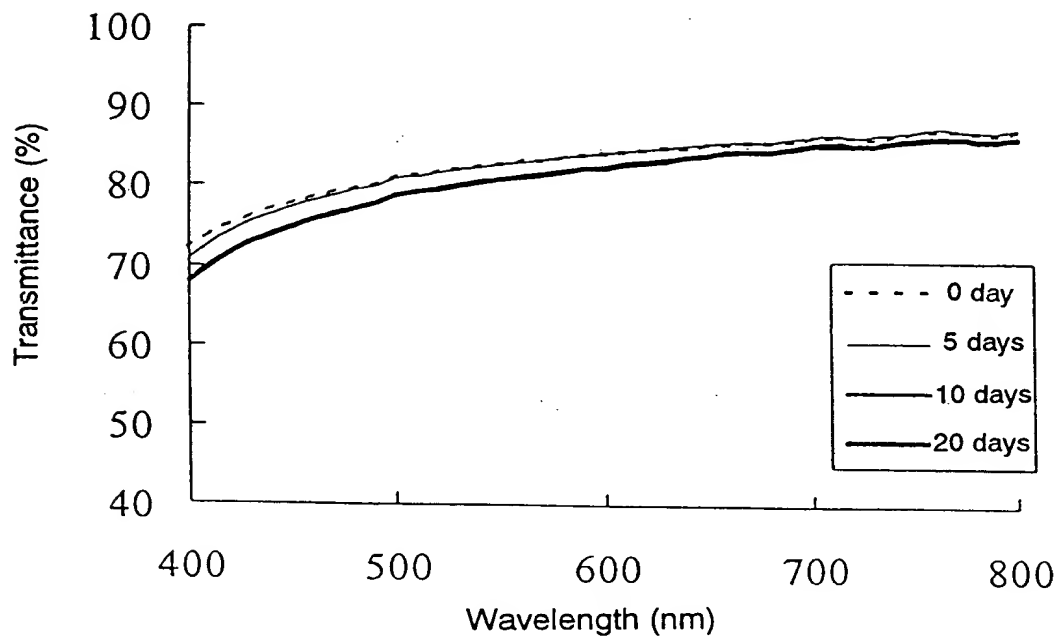
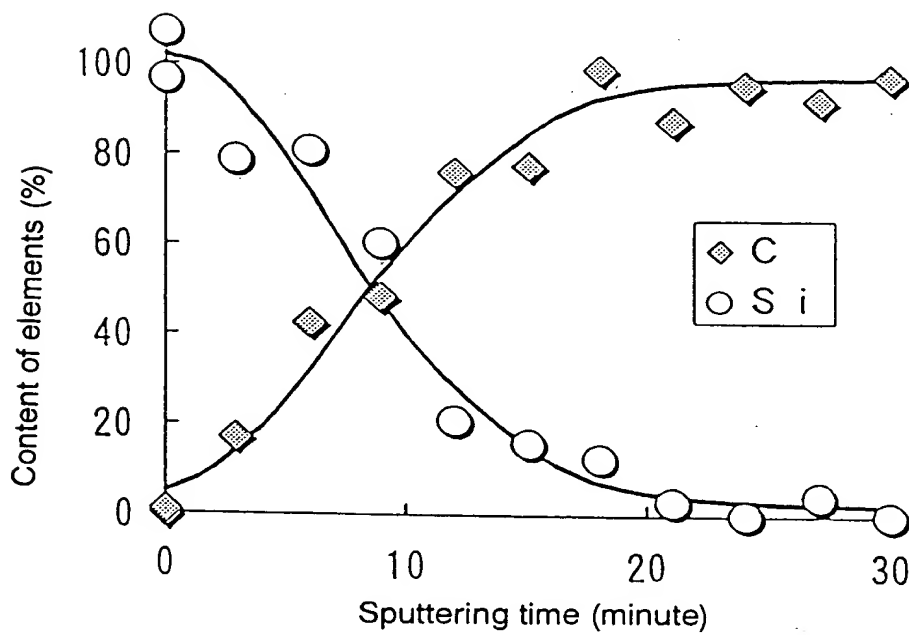


Fig. 18



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 19

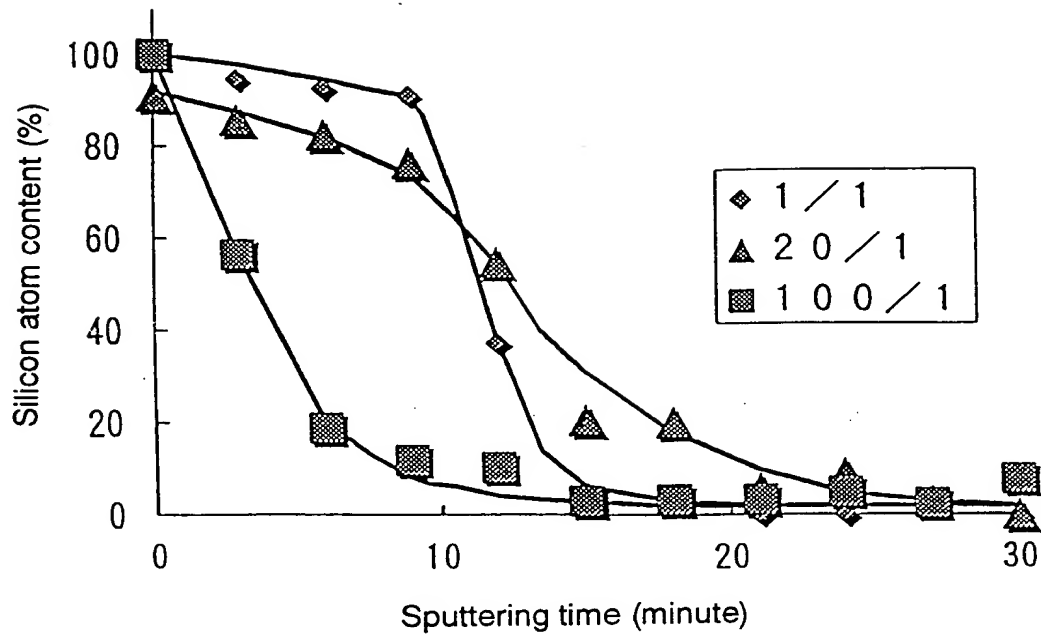
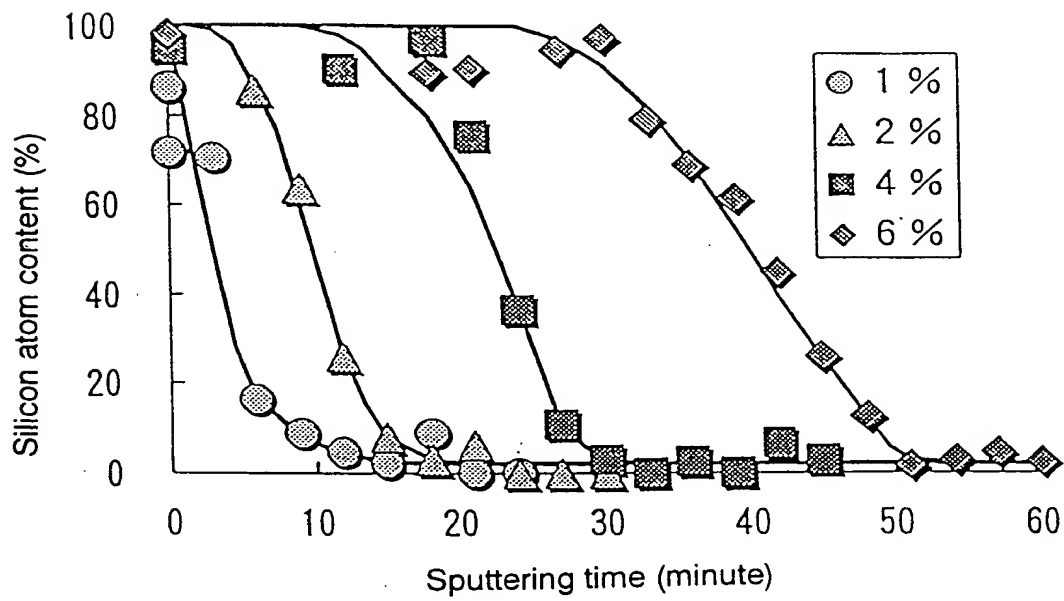


Fig. 20



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 21

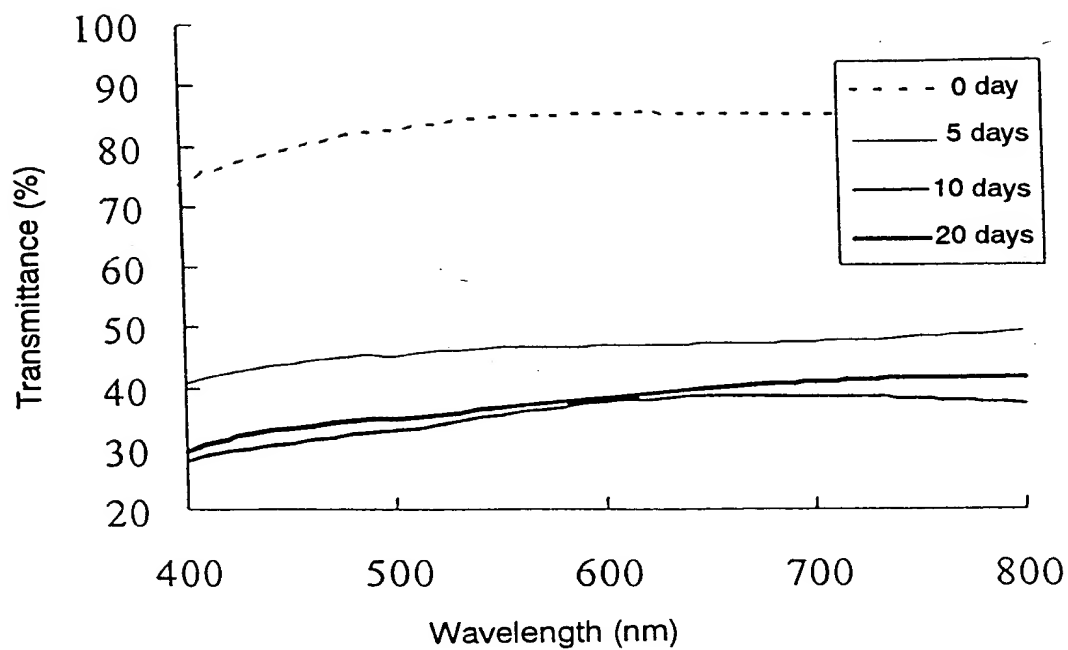
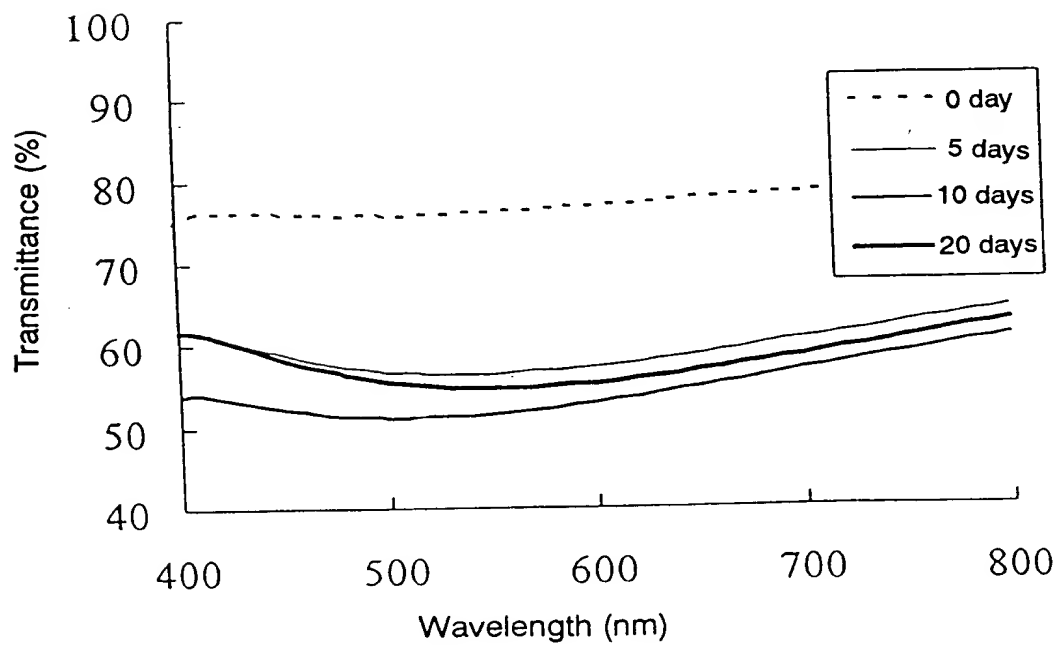


Fig. 22



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 23

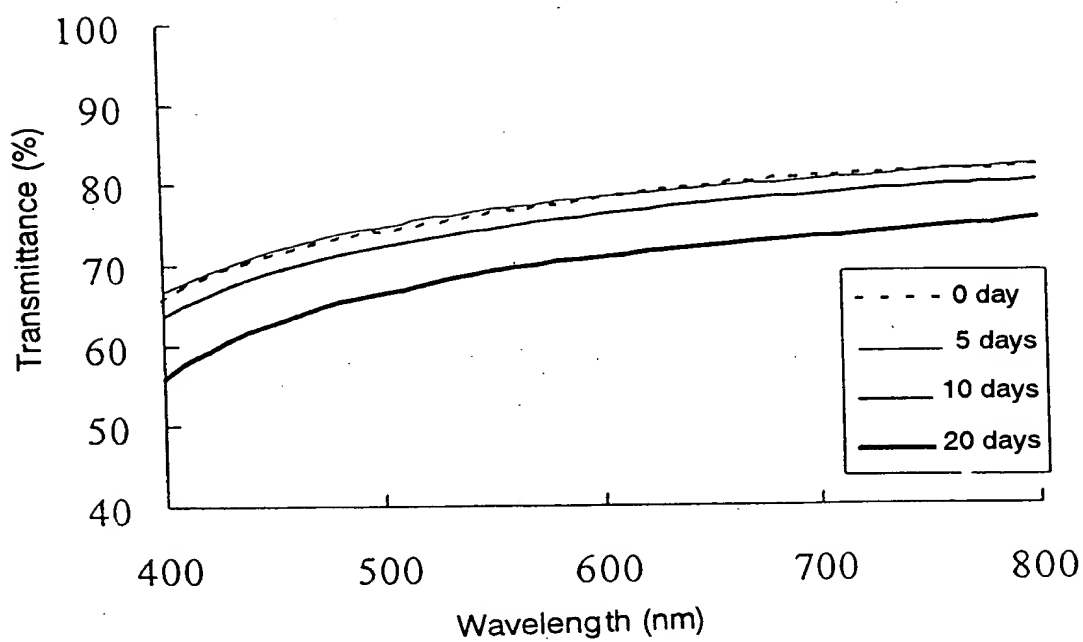
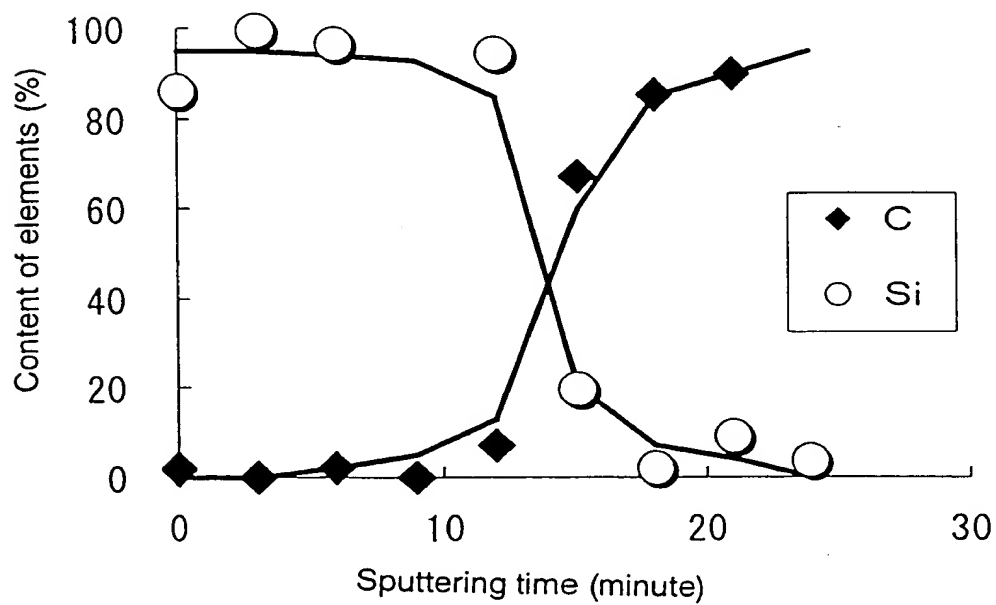


Fig. 24





THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 25

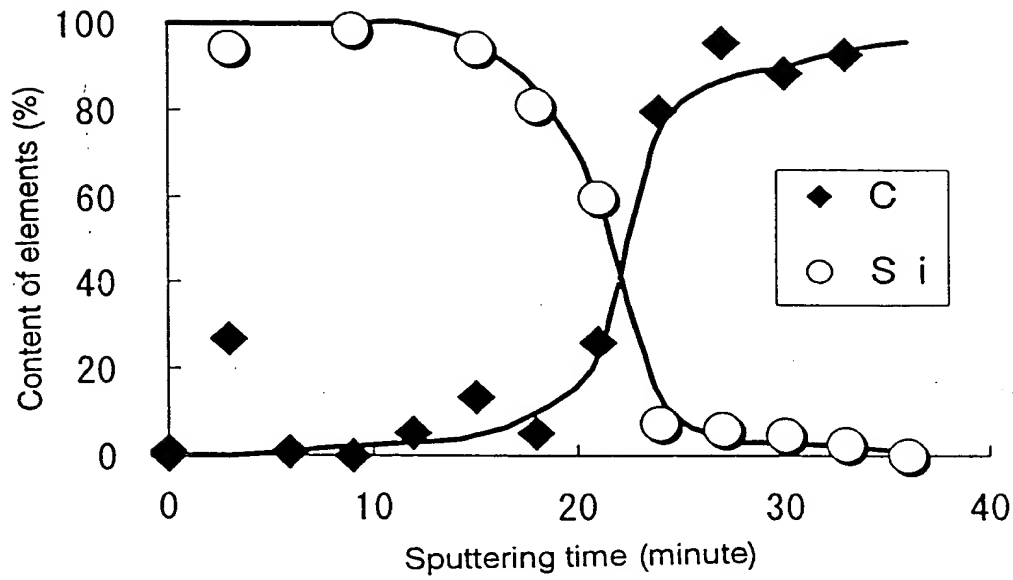
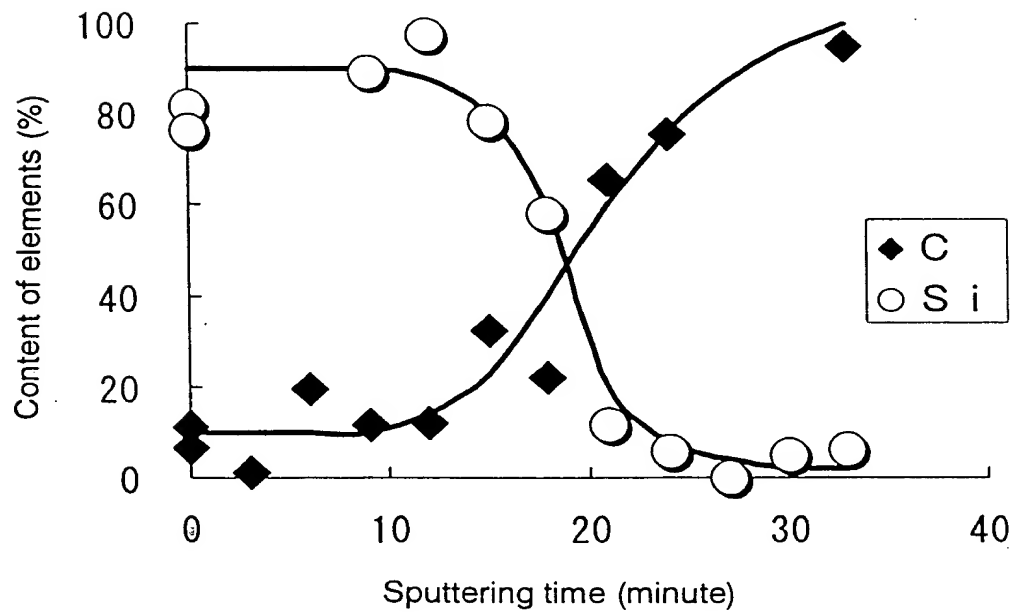


Fig. 26



JC02 Rec'd CT/PTO

19 APR 2001

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 27

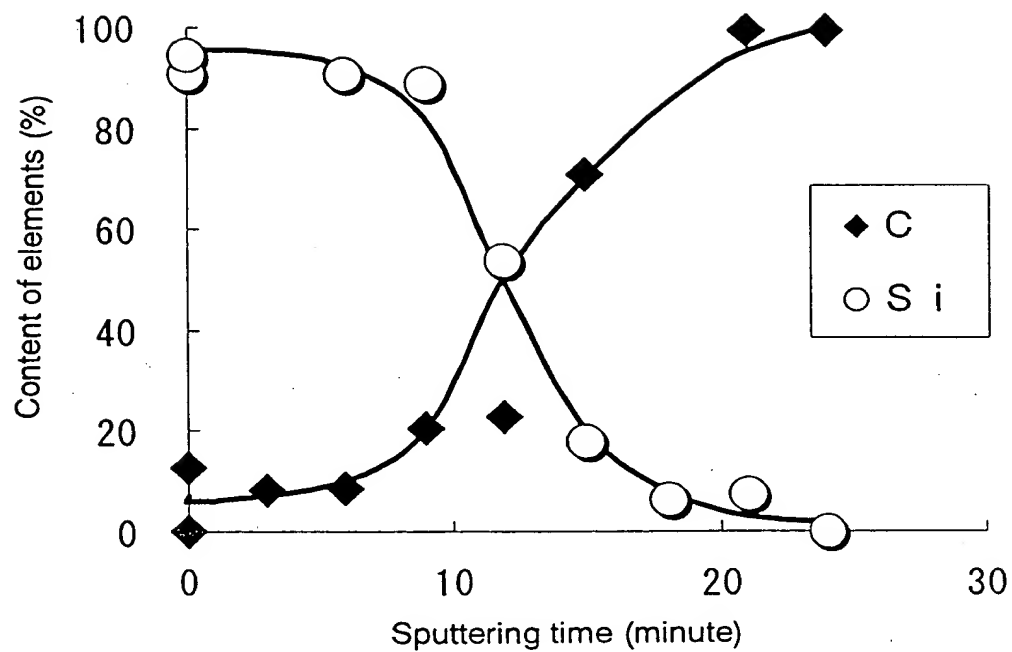
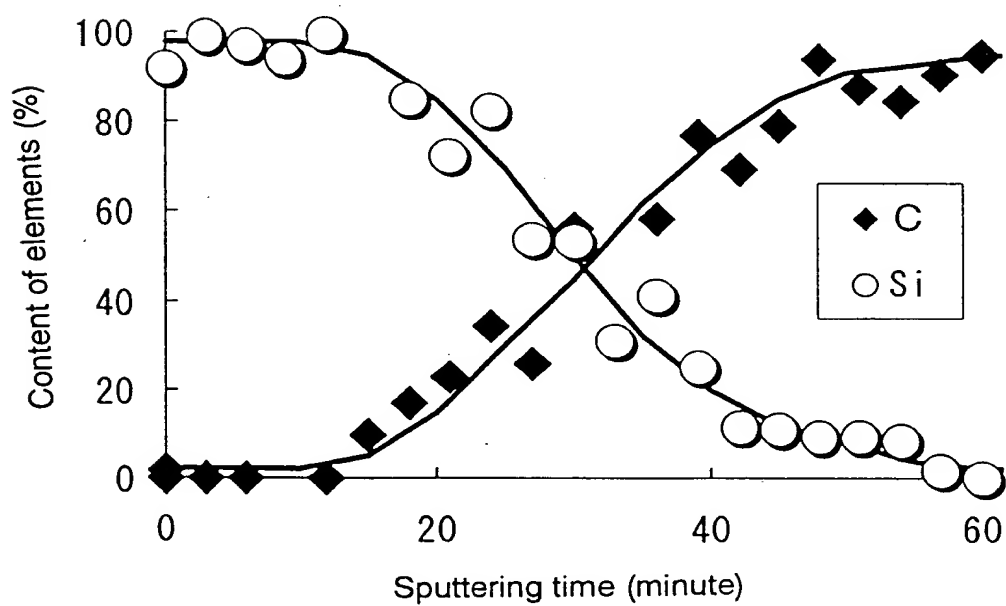


Fig. 28



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 29

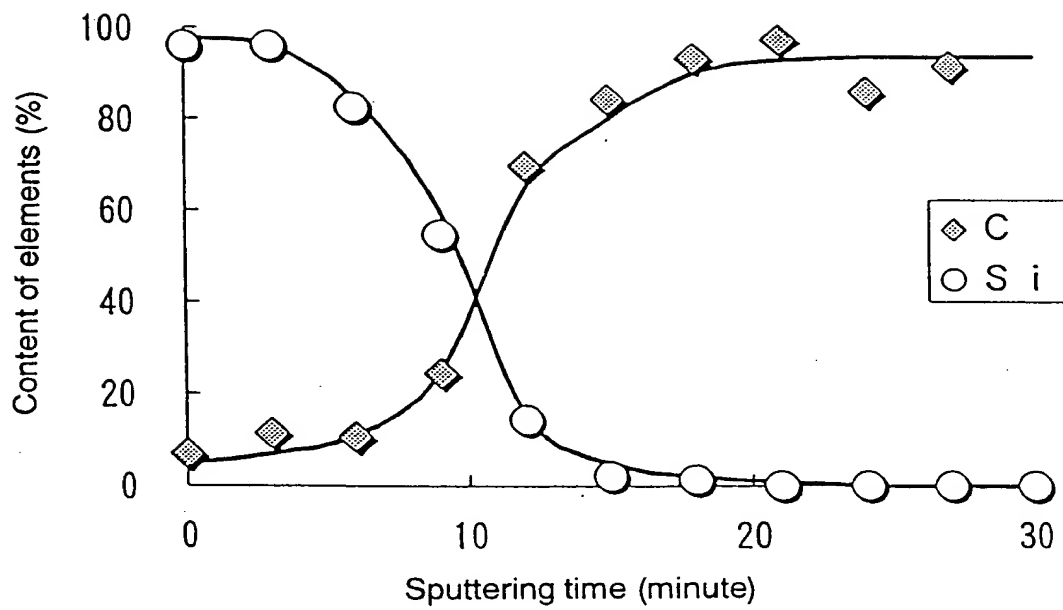
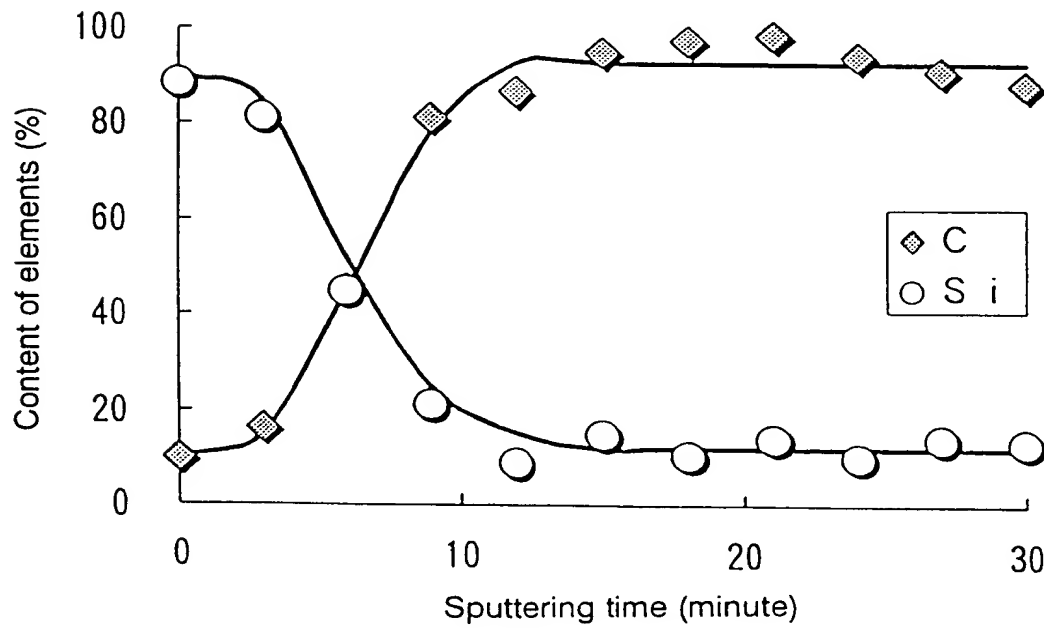


Fig. 30



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 31

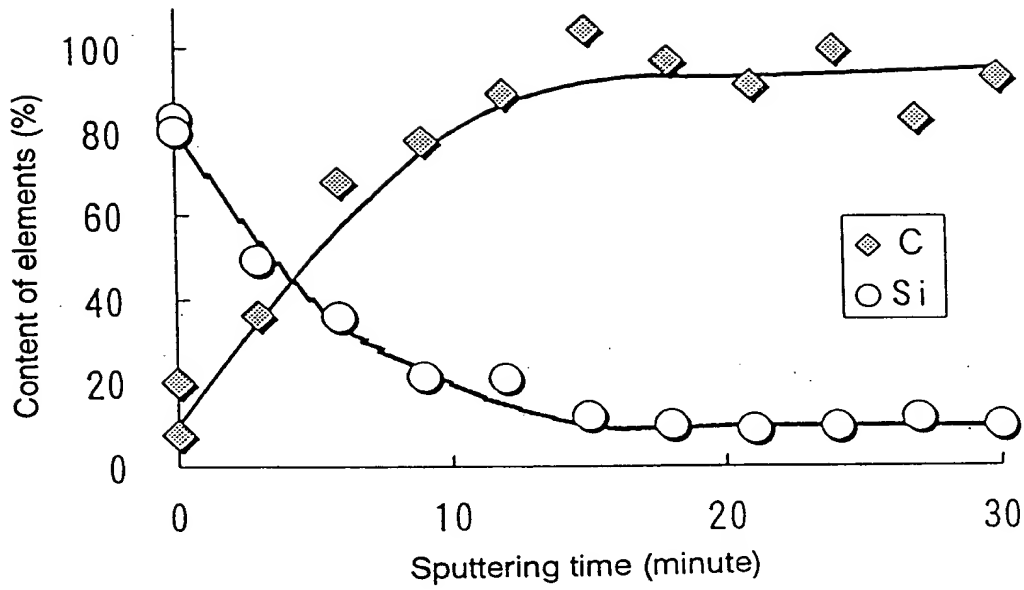
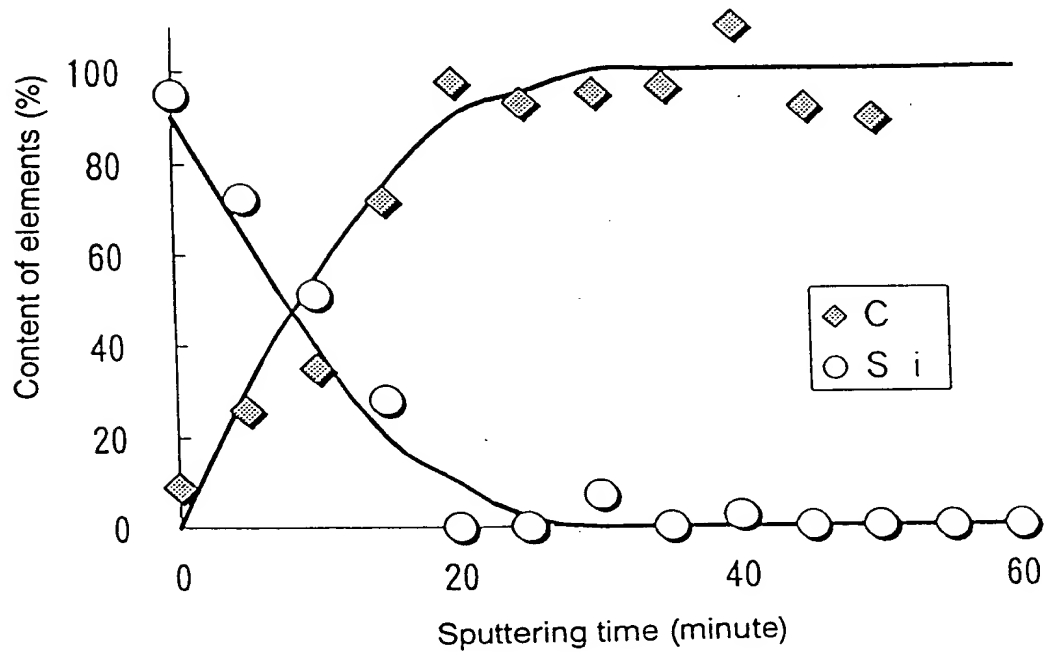
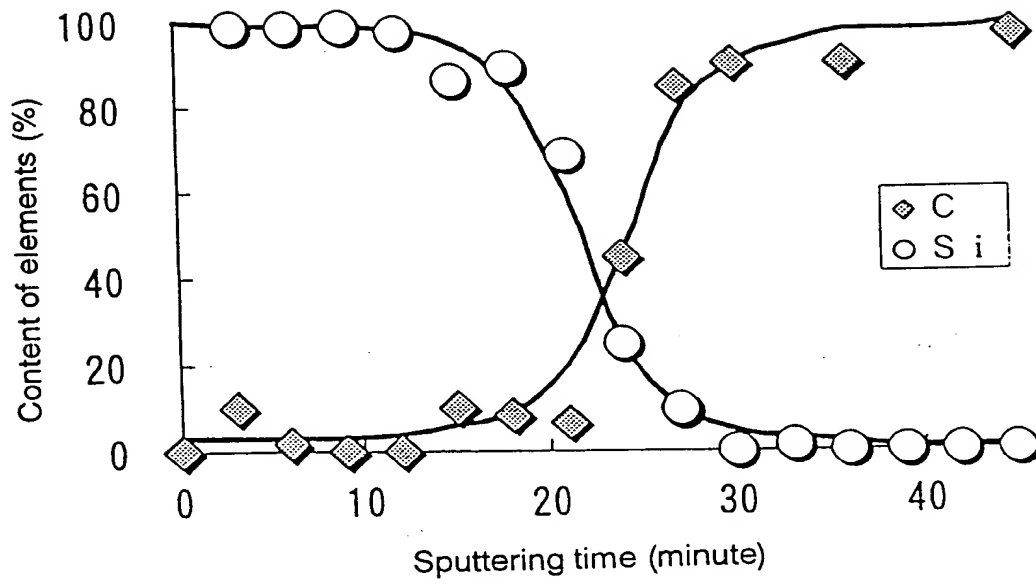


Fig. 32



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 33



THIS PAGE BLANK (USPTO)

REPLACED BY
ART 34 ANDT

17/4/84

JCO3 Rec'd PCT/PTO 09/807904
19 APR 2001

DESCRIPTION

Organic-inorganic composite graded material, process for the production thereof and its use

5

Technical Field

The present invention relates to a novel organic-inorganic composite graded material, a process for the production thereof and its use. More specifically, the present invention relates to an organic-inorganic composite graded material comprising a chemical bond product from an organic polymer compound and a metallic compound, having a component-graded structure in which the content of the metallic compound continuously varies along the thickness direction of the material and being useful as a functional material in various fields, a process for efficiently producing the above material, a coating agent made of the above graded material for forming a coating, such as a coating film, an adhesive for bonding an organic material to an inorganic or metallic material or an intermediate film to be interposed between an organic substrate and an inorganic or metallic material layer, and base materials or articles for which the above graded material is applied.

25 Technical Background

In recent years, with a diversification of demands to performances and functions of organic polymer materials, it is difficult to comply with such demands with a single polymer compound, and a different material having different properties is added to a polymer compound to form a composite compound.

For example, it is general practice to disperse a reinforcing material in an organic polymer material to modify the physical properties of the polymer material. Specifically, an organic or inorganic fibrous material such as a carbon fiber, a glass fiber, a metal fiber, a ceramic

THIS PAGE BLANK (USPTO)

However, the adhesion between the plastic substrate and the inorganic primer layer is not always sufficient, and there is involved a problem that the durability of the adhesion against heat is poor or that the adhesion decreases with the passage of time.

It has been therefore desired to develop a technique of forming an inorganic or metallic material layer on a plastic substrate with good adhesion.

Under the circumstances, it is an object of the present invention to provide an organic-inorganic composite graded material having a composition continuously changing in its thickness direction, which is useful as a novel functional material in various fields, such as a coating, an adhesive between an organic material and an inorganic or metallic material, an intermediate film which is formed between an organic substrate and a coating made of a photocatalyst and prevents deterioration of the organic substrate or an intermediate film for improving the adhesion between an organic substrate and an inorganic or metallic material, a process for efficiently producing the above material and a use thereof.

Disclosure of the Invention

For achieving the above object, the present inventors have made diligent studies and as a result have found that an organic-inorganic composite material comprising a chemical bond product from an organic polymer compound and a metallic compound, obtained by applying a coating solution, which is a mixture of an organic polymer compound having a metal-containing group capable of bonding to a metal oxide or metal nitride polymer compound by hydrolysis in a molecule with a metal compound capable of forming a metal oxide by hydrolysis or a metal nitride polymer compound, or a hydrolysis product of the above mixture, on an organic substrate and drying a formed coating under heat, is a novel organic-inorganic composite

THIS PAGE BLANK (USPTO)

graded material having a component-graded structure in which the content of the metallic compound in the material continuously changes in the depth direction from the material surface, and is useful for the above use. The present invention has been accordingly completed on the basis of the above finding.

That is, the present invention provides;

(1) an organic-inorganic composite graded material comprising a chemical bond product from an organic polymer compound and a metallic compound and having a component-graded structure in which the content of the metallic compound in the material continuously changes in the depth direction from the surface of the material,

(2) a coating agent made of the above organic-inorganic composite graded material for forming a film on a substrate, preferably, a coating agent for forming a coating film on an organic substrate, as an adhesive for bonding an organic material to an inorganic or metallic material and for forming an intermediate film to be interposed between an organic substrate and a coating layer containing at least an inorganic or metallic material,

(3) a substrate using the above organic-inorganic composite graded material,

(4) an organic-inorganic bonding material using the above organic-inorganic composite graded material as an adhesive, and

(5) an article having the above organic-inorganic composite graded material interposed as an intermediate film and having a coating layer containing at least an inorganic or metallic material.

According to the present invention, further, the above organic-inorganic composite graded material can be produced by preparing a coating solution which is a mixture of (A) an organic polymer compound having a molecule containing a metal-containing group capable of bonding to a metal oxide or metal nitride polymer by hydrolysis with (B)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

a sputtering time period and contents of carbon atoms and silicon atoms in an organic-inorganic composite film obtained in Example 25.

5 Best Modes for Practicing the Invention

The organic-inorganic composite graded material of the present invention is an organic-inorganic composite material comprising a composite product that is a chemical bond product from an organic polymer compound and a
10 metallic compound, preferably, an organic-inorganic composite material formed of the above composite product, and which has a component-graded structure in which the content of the metallic compound in the material continuously changes in the depth direction from the
15 material surface.

The above component-graded structure can be confirmed, for example, by sputtering a coating film surface of an organic-inorganic composite graded material formed on a substrate made of an organic material to scrape
20 a film surface off, and measuring carbon atoms and metal atoms of film surfaces for contents with the passage of time by X-ray photoelectron spectroscopy or the like. A specific example will be explained. Fig. 1 is a graph showing a relationship between a sputtering time period and
25 contents of carbon atoms and silicon atoms in a 0.6 μm thick coating film made of an organic-inorganic composite material (containing silicon atoms as metal atoms) formed on a polymethyl methacrylate substrate in Example 1 to be described later. As shown in this drawing, the coating
30 film surface before the sputtering has a silicon atom content of nearly 100 %. As the coating film surface is scraped off by the sputtering, the content of silicon atoms in the film surface decreases, and the content of carbon atoms increases. After the sputtering time period exceeds
35 approximately 30 minutes, the film surface comes to be formed nearly of carbon atoms alone.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

That is, in the above graded material, it is shown that the content of the metal-oxide-containing compound in the material gradually decreases from the surface toward the substrate.

5 The organic-inorganic composite graded material of the present invention characteristically contains a composite product in which a metallic compound is chemically bonded to the organic polymer compound. The composite product based on the above chemical bond can be
10 easily formed according to a process of the present invention to be described later.

 The metallic compound in the graded material of the present invention is not specially limited in kind, and it can be a metal-oxide-containing compound or a metal-
15 nitride-containing compound chemically bonded to an organic polymer compound through a metal-oxide-containing compound. The metallic compound is preferably a product formed by a sol-gel method. For example, such a metallic compound preferably includes oxides of metals selected from silicon,
20 titanium, zirconium and aluminum. These metallic compounds may contain metal of one kind or metals of at least two kinds.

 Although not specially limited, the content of the above metallic compound in the graded material of the
25 present invention is, as a metal oxide, generally in the range of from 5 to 98 % by weight, preferably 20 to 98 % by weight, particularly preferably 50 to 90 % by weight. The polymerization degree and molecular weight of the organic polymer compound are not specially limited so long
30 as the organic polymer compound can be formed into a film, and they can be selected as required depending upon kinds of polymer compounds and desired properties of coating films.

 The graded material of the present invention
35 preferably has a thickness of 5 μm or less, particularly preferably in the range of 0.01 to 1.0 μm , in view of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Further, the above substrates were maintained under 70°C and 90 %RH high-temperature high-humidity conditions for 40 hours and then measured for a distortion to study whether or not the substrate causes an error in writing and reading data, to show that none of Examples 26 and 27 and Comparative Examples 13 and 14 had a problem.

Industrial Utility

The organic-inorganic composite graded material of the present invention is an organic-inorganic composite material comprising a chemical bond product from an organic polymer compound and a metallic compound, has a component-graded structure in which the content of the metallic compound continuously changes in the thickness direction of the material and is useful as a novel functional material in a variety of fields, particularly, as a coating agent for forming a coating, such as a coating film, an adhesive for bonding an organic material to an inorganic or metallic material or an intermediate film to be interposed between an organic substrate and an inorganic or metal-containing coating layer.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(Translation)

AMENDMENT

(under the provision of Article 11)

To Tamotsu FUJIMOTO, Examiner, the Patent Office

1. Identification of International Patent Application
PCT/JP99/05651

2. Applicant

Company name UBE NITTO KASEI CO., LTD.

Company address: 1-7, Higashi-Nihonbashi 1-chome,
Chou-ku, Tokyo 103-0004 Japan

Nationality Japan

3. Attorney

Name: (8085) NAKAMURA Shizuo, Patent Attorney

Address 3rd Fl., ST Bldg., 24-10, Taito 2-chome,
Taito-ku, Tokyo 110-0016 Japan

4. Date of Notification 04.04.00

5. Object of Amendment Specification

6. Content of Amendment

(1) In the specification, page 1, lines 5 to 6
(Translation, page 1, lines 11 to 12), amend "comprising --
- a metallic compound" to "comprising a composite product
in which an organic polymer compound and a metallic
compound are chemically bonded to each other".

(2) In the specification, page 5, lines 9 to 10
(Translation, page 6, lines 27 to 29), amend "comprising --
- a metallic compound" to "comprising a composite product
in which an organic polymer compound and a metallic
compound are chemically bonded to each other".

(3) In the specification, page 5, line 15
(Translation, page 7, lines 9 to 10), amend "comprising ---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

a metallic compound" to "comprising a composite product in which an organic polymer compound and a metallic compound are chemically bonded to each other".

(4) In the specification, page 9, lines 9 to 10 (Translation, page 12, lines 8 to 10), amend "comprising -- a metallic compound" to "comprising a composite product in which an organic polymer compound and a metallic compound are chemically bonded to each other".

(5) In the specification, page 10, lines 2 to 3 (Translation, page 13, lines 6 to 8), an amendment concerned only with a Japanese wording.

(6) In the specification, page 49, lines 2 to 3 (Translation, page 63, lines 11 to 12), amend "comprising -- a metallic compound" to "comprising a composite product in which an organic polymer compound and a metallic compound are chemically bonded to each other".

7. List of attached documents

- (1) Substitute page for page 1 (English page 1)
- (2) Substitute page for page 5 (English pages 6 and 7)
- (3) Substitute page for page 9 (English page 12)
- (4) Substitute page for page 10 (English page 13)
- (5) Substitute page for page 49 (English page 63)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Explanation of Amendment under Article 19(1) of the PCT

The amendment is made to clarify that the present invention is different from those described in the known references cited in the International Search Report. More concretely, the amendment is made to replace "a/the chemical bond product from an/the organic polymer compound and a/the metallic compound" in claims 1, 2, 6 and 7 by "a/the composite in which an/the organic polymer compound and a/the metallic compound are chemically bonded to each other".

THIS PAGE BLANK (USPTO)

WHAT IS CLAIMED IS:

1.(Amended) An organic-inorganic composite graded material which is an organic-inorganic composite material containing
5 a composite in which an organic polymer compound and a metallic compound are bonded to each other, and having a component-graded structure in which the content of the metallic compound in the material continuously changes in the depth direction from the surface of the material.

10 2.(Amended) The organic-inorganic composite graded material of claim 1, wherein the organic-inorganic composite material is a composite in which the organic polymer compound and the metallic compound are bonded to each other.

15 3. The organic-inorganic composite graded material of claim 1 or 2, wherein the metallic compound is a metal-oxide-containing compound.

20 4. The organic-inorganic composite graded material of claim 1 or 2, wherein the metallic compound is a metal-nitride-containing compound in which the metallic compound is bonded to the organic polymer compound through a metal-oxide-containing compound.

25 5. The organic-inorganic composite graded material of any one of claims 1 to 4, which has a thickness of 5 μm or less.

30 6.(Amended) The organic-inorganic composite graded material of claim 3 or 5, wherein the composite in which the organic polymer compound and the metallic compound are bonded to each other is a hydrolysis product from a mixture of the organic polymer compound having a molecule containing a
35 metal-containing group capable of bonding to a metal oxide by hydrolysis with a metal compound capable of forming a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

metal oxide by hydrolysis.

7.(Amended) The organic-inorganic composite graded material of claim 4 or 5, wherein the composite in which the organic polymer compound and the metallic compound are bonded to each other is a hydrolysis product from a mixture of the organic polymer compound having a molecule containing a metal-containing group capable of bonding to a metal nitride polymer by hydrolysis with a metal nitride polymer.

8. The organic-inorganic composite graded material of claim 6 or 7, wherein the organic polymer compound having a molecule containing a metal-containing group capable of bonding to a metal oxide or a metal nitride polymer by hydrolysis is a copolymer or polycondensate from a monomer having the metal-containing group and a monomer containing no metal.

9. The organic-inorganic composite graded material of claim 8, wherein the organic polymer compound having a molecule containing a metal-containing group capable of bonding to a metal oxide or a metal nitride polymer by hydrolysis is a copolymer from a monomer having an ethylenically unsaturated group and a monomer containing an ethylenically unsaturated group and the metal-containing group.

10. The organic-inorganic composite graded material of claim 6, wherein the metal compound capable of forming a metal oxide by hydrolysis is a metal alkoxide.

11. The organic-inorganic composite graded material of any one of claims 1 to 10, which is a film-shaped product formed on an organic substrate, the film-shaped product substantially having a surface formed of a component from the organic polymer compound, the surface

THIS PAGE BLANK (USPTO)

*Replaced
By
Article 19*

WHAT IS CLAIMED IS:

1. An organic-inorganic composite graded material which is an organic-inorganic composite material containing
5 a chemical bond product from an organic polymer compound and a metallic compound and having a component-graded structure in which the content of the metallic compound in the material continuously changes in the depth direction from the surface of the material.

10 2. The organic-inorganic composite graded material of claim 1, wherein the organic-inorganic composite material is formed of a chemical bond product from the organic polymer compound and the metallic compound.

15 3. The organic-inorganic composite graded material of claim 1 or 2, wherein the metallic compound is a metal-oxide-containing compound.

20 4. The organic-inorganic composite graded material of claim 1 or 2, wherein the metallic compound is a metal-nitride-containing compound in which the metallic compound is bonded to the organic polymer compound through a metal-oxide-containing compound.

25 5. The organic-inorganic composite graded material of any one of claims 1 to 4, which has a thickness of 5 μm or less.

30 6. The organic-inorganic composite graded material of claim 3 or 5, wherein the chemical bond product from the organic polymer compound and the metallic compound is a hydrolysis product from a mixture of the organic polymer compound having a molecule containing a metal-containing
35 group capable of bonding to a metal oxide by hydrolysis with a metal compound capable of forming a metal oxide by

THIS PAGE BLANK (USPTO)

hydrolysis.

7. The organic-inorganic composite graded material of claim 4 or 5, wherein the chemical bond product from the organic polymer compound and the metallic compound is a hydrolysis product from a mixture of the organic polymer compound having a molecule containing a metal-containing group capable of bonding to a metal nitride polymer by hydrolysis with a metal nitride polymer.

8. The organic-inorganic composite graded material of claim 6 or 7, wherein the organic polymer compound having a molecule containing a metal-containing group capable of bonding to a metal oxide or a metal nitride polymer by hydrolysis is a copolymer or polycondensate from a monomer having the metal-containing group and a monomer containing no metal.

9. The organic-inorganic composite graded material of claim 8, wherein the organic polymer compound having a molecule containing a metal-containing group capable of bonding to a metal oxide or a metal nitride polymer by hydrolysis is a copolymer from a monomer having an ethylenically unsaturated group and a monomer containing an ethylenically unsaturated group and the metal-containing group.

10. The organic-inorganic composite graded material of claim 6, wherein the metal compound capable of forming a metal oxide by hydrolysis is a metal alkoxide.

11. The organic-inorganic composite graded material of any one of claims 1 to 10, which is a film-shaped product formed on an organic substrate, the film-shaped product substantially having a surface formed of a component from the organic polymer compound, the surface

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PC

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum)

GP-475-PCT

Box No. I TITLE OF INVENTION

Organic-inorganic composite graded material, process for the production thereof and its use

Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

UBE NITTO KASEI CO., LTD.
1-7 Higashi-Nihonbashi 1-chome,
Chuo-ku, Tokyo 103-0004 Japan

☐ This person is also inventor.

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:

Japan

State (that is, country) of residence:

Japan

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States

☒ all designated States except the United States of America

☐ the United States of America only

☐ the States indicated in the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

WATANABE Toshiya
15-7, Kugenuma-kaigan 6-chome, Fujisawa-shi,
Kanagawa-ken 251-0037 Japan

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

Japan

State (that is, country) of residence:

Japan

This person is applicant for the purposes of:

☒ all designated States

☐ all designated States except the United States of America

☐ the United States of America only

☐ the States indicated in the Supplemental Box

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒ agent

☐ common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

8085 NAKAMURA Shizuo
3rd Floor, ST Bldg., 24-10, Taito 2-chome,
Taito-ku, Tokyo 110-0016 Japan

Telephone No.

03-3832-8096

Facsimile No.

03-3832-8344

Teleprinter No.

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

HASHIMOTO Kazuhito

No. D-213, New City Hongo-dai, 2073-2, Iijima-cho,

Sakae-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken 244-0842 Japan

This person is:

☐ applicant only☒ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

Japan

State (that is, country) of residence:

Japan

This person is applicant for the purposes of:



all designated States

☐ all designated States except the United States of America☐ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

FUJISHIMA Akira

710-5, Nakamaruko, Nakahara-ku, Kawasaki-shi,

Kanagawa-ken 211-0012 Japan

This person is:

☐ applicant only☒ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

Japan

State (that is, country) of residence:

Japan

This person is applicant for the purposes of:



all designated States

☐ all designated States except the United States of America☐ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

TAKAMI Kazuyuki

c/o UBE NITTO KASEI CO., LTD., 1-1, Yabutanishi

2-chome, Gifu-shi, Gifu-ken 500-8386 Japan

This person is:

☐ applicant only☒ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

Japan

State (that is, country) of residence:

Japan

This person is applicant for the purposes of:



all designated States

☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

NAKAYAMA Norihiro

c/o UBE NITTO KASEI CO., LTD., 1-1, Yabutanishi

2-chome, Gifu-shi, Gifu-ken 500-8386 Japan

This person is:

☐ applicant only☒ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

Japan

State (that is, country) of residence:

Japan

This person is applicant for the purposes of:



all designated States

☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Continuation of Box No. II. FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)			
If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.			
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) SUZUKI Taro c/o UBE NITTO KASEI CO., LTD., 1-1, Yabutanishi 2-chome, Gifu-shi, Gifu-ken 500-8386 Japan		This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
State (that is, country) of nationality: Japan		State (that is, country) of residence: Japan	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) TANAKA Naoki c/o UBE NITTO KASEI CO., LTD. 1-1, Yabutanishi 2-chome, Gifu-shi, Gifu-ken 500-8386 Japan		This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
State (that is, country) of nationality: Japan		State (that is, country) of residence: Japan	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) TACHIBANA Eisuke c/o UBE NITTO KASEI CO., LTD., 1-1, Yabutanishi 2-chome, Gifu-shi, Gifu-ken 500-8386 Japan		This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
State (that is, country) of nationality: Japan		State (that is, country) of residence: Japan	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) ADACHI Tatsuhiko c/o UBE NITTO KASEI CO., LTD., 1-1, Yabutanishi 2-chome, Gifu-shi, Gifu-ken 500-8386 Japan		This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
State (that is, country) of nationality: Japan		State (that is, country) of residence: Japan	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
<input type="checkbox"/> Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Box No.V DESIGNATION STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

Regional Patent

- ☐ AP ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swaziland, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ EA Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ EP European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☐ OA OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AL Albania | <input type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia | <input type="checkbox"/> LT Lithuania |
| <input type="checkbox"/> AT Austria | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australia | <input type="checkbox"/> LV Latvia |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina | <input type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria | <input type="checkbox"/> MN Mongolia |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus | <input type="checkbox"/> MX Mexico |
| <input type="checkbox"/> CA Canada | <input type="checkbox"/> NO Norway |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China | <input type="checkbox"/> PL Poland |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic | <input type="checkbox"/> RO Romania |
| <input type="checkbox"/> DE Germany | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia | <input type="checkbox"/> SE Sweden |
| <input type="checkbox"/> ES Spain | <input type="checkbox"/> SG Singapore |
| <input type="checkbox"/> FI Finland | <input type="checkbox"/> SI Slovenia |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom | <input type="checkbox"/> SK Slovakia |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia | <input type="checkbox"/> TR Turkey |
| <input type="checkbox"/> HR Croatia | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary | <input type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesia | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israel | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America |
| <input type="checkbox"/> IN India | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input type="checkbox"/> JP Japan | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan | |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea | |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia | |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |
| <input type="checkbox"/> LR Liberia | |

Check-boxes reserved for designating States (for the purposes of a national patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Box No. VI PRIORITY CLAIM		<input type="checkbox"/> Further priority claim to be indicated in the Supplemental Box.		
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) 22/10/98	H10-301048	Japan		
item (2) 24/03/99	H11-79446	Japan		
item (3) 17/09/99	H11-264592	Japan		
<input checked="" type="checkbox"/> The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s): (1), (2), (3)				
<small>* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.</small>				
Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY				
Choice of International Searching Authority (ISA) <small>(if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):</small>		Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):		
ISA / JP		Date (day/month/year) Number Country (or regional Office)		
Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING				
This international application contains the following number of sheets: request : 5 description (excluding sequence listing part) : 49 claims : 6 abstract : 1 drawings : 17 sequence listing part of description : 0 Total number of sheets : 78		This international application is accompanied by the item(s) marked below: 1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet 2. <input checked="" type="checkbox"/> separate signed power of attorney 3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any: 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature 5. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): 6. <input type="checkbox"/> translation of international application into (language): 7. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material 8. <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form 9. <input checked="" type="checkbox"/> other (specify): Request for transmitting priority documents		
Figure of the drawings which should accompany the abstract:		Language of filing of the international application: Japanese		
Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT				
Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).				
NAKAMURA Shizuo				

For receiving Office use only	
1. Date of actual receipt of the purported international application:	2. Drawings: <input type="checkbox"/> received: <input type="checkbox"/> not received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / JP	
6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.	

For International Bureau use only
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

FEE CALCULATION SHEET
Annex to the Request

For receiving Office use only

International application No.

Date stamp of the receiving Office

Applicant's or agent's
file reference

GP-475-PCT

Applicant

UBE NITTO KASEI CO., LTD.

CALCULATION OF PRESCRIBED FEES

1. TRANSMITTAL FEE

95,000

T

2. SEARCH FEE

S

International search to be carried out by

(If two or more International Searching Authorities are competent in relation to the international application, indicate the name of the Authority which is chosen to carry out the international search.)

3. INTERNATIONAL FEE

Basic Fee

The international application contains 78 sheets.

first 30 sheets 54,800

b1

48 x 1,300 =

62,400

b2

remaining sheets additional amount

117,200

B

Add amounts entered at b1 and b2 and enter total at B

Designation Fees

The international application contains 6 designations.

6 x 12,600 =

75,600

D

number of designation fees
payable (maximum 10) amount of designation fee

Add amounts entered at B and D and enter total at I

192,800

I

(Applicants from certain States are entitled to a reduction of 75% of the international fee. Where the applicant is (or all applicants are) so entitled, the total to be entered at I is 25% of the sum of the amounts entered at B and D.)

P

4. FEE FOR PRIORITY DOCUMENT (if applicable)

5. TOTAL FEES PAYABLE

287,800

Add amounts entered at T, S, I and P, and enter total in the TOTAL box

TOTAL

☐ The designation fees are not paid at this time.

MODE OF PAYMENT

☐ authorization to charge
deposit account (see below)

☐ bank draft

☐ coupons

☐ cheque

☐ cash

☐ other (specify):

☐ postal money order

☐ revenue stamps

DEPOSIT ACCOUNT AUTHORIZATION (this mode of payment may not be available at all receiving Offices)

The RO/ ☐ is hereby authorized to charge the total fees indicated above to my deposit account.

☐ (this check-box may be marked only if the conditions for deposit accounts of the receiving Office so permit) is hereby authorized to charge any deficiency or credit any overpayment in the total fees indicated above to my deposit account.

☐ is hereby authorized to charge the fee for preparation and transmittal of the priority document to the International Bureau of WIPO to my deposit account.

Deposit Account No.

Date (day/month/year)

Signature

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 27 April 2000 (27.04.00)	
International application No.: PCT/JP99/05651	Applicant's or agent's file reference: GP-475-PCT
International filing date: 14 October 1999 (14.10.99)	Priority date: 22 October 1998 (22.10.98)
Applicant: WATANABE, Toshiya et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
13 March 2000 (13.03.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ST
QW
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference GP-475-PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/05651	International filing date (day/month/year) 14 October 1999 (14.10.99)	Priority date (day/month/year) 22 October 1998 (22.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 101/00, C09D 201/00, C08F 8/42		
Applicant UBE NITTO KASEI CO., LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of <u>7</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:
I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report
II <input type="checkbox"/> Priority
III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 13 March 2000 (13.03.00)	Date of completion of this report 19 July 2000 (19.07.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05651

I. Basis of the report**1. With regard to the elements of the international application:***

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 2-4,6-8,11-48, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages 1,5,9,10,49, filed with the letter of 05 June 2000 (05.06.2000)
- ☒ the claims:
pages 3-5,8-37, as originally filed
pages 1,2,6,7, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the drawings:
pages 1-33, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-37	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-37	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-37	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

None of the documents cited in the international search report describe the organic-inorganic composite graded material comprising an organic polymer compound and a metallic compound that are chemically bonded that is described in Claims 1-37, the method for preparation thereof and use thereof. Moreover, persons skilled in the art cannot easily conceive of these matters based on the descriptions in those documents.

THIS PAGE BLANK (USPTO)